

ELOY KAVISKI

**SOLUÇÃO DE PROBLEMAS DE FENÔMENOS DE
TRANSPORTE PELO MÉTODO DE MONTE CARLO**

Tese apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor em Ciências, pelo programa de Pós-Graduação em Métodos Numéricos em Engenharia, Setores de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade Federal do Paraná.

Orientadora:

Profa. Dra. Liliana Madalena Gramani Cumin.

**Curitiba
2006**

À minha esposa Berenice e aos meus filhos
Diana Estela e Daniel Estevão.
À memória de meus pais Júlio e Judith.

Agradecimentos

Aos Professores Liliana Madalena Gramani Cumin e Gilberto Medeiros Kremer pela orientação do trabalho, pelos ensinamentos, conselhos e auxílio permanente.

À todos que de alguma maneira contribuíram para a realização do curso, em particular: Prof. Volmir Eugênio Wilhelm, Profa. Neida Maria Patias Volpi, Prof. Anselmo Chaves Neto, Profa. Miriam Rita Moro Mine, Prof. Cristovão Vicente Scapulatempo Fernandes, Prof. Ruy Fernando Sant'ana, Prof. Marcos José Tozzi, Prof. Paulo Cesar Camargo, Prof. Ricardo Luiz Viana, Prof. Heinz Dieter Oskar August Fill, Prof. Laertes Munhoz da Cunha, Prof. Sergio Scheer, Sra. Maristela Bandil, Sr. Henrique Luiz Scremin, Enga. Rosana de Fátima Colaço Gibertoni, Eng. Maurício Müller e Sra. Ana Teresa Calmon.

À minha família, pela paciência, carinho e companhia com que me proporcionaram durante a realização do curso.

À Universidade Federal do Paraná pela oportunidade de realização do curso.

Resumo

As propriedades de transporte em gases moleculares poliatômicos podem ser influenciadas por campos magnéticos externos. O propósito desta tese consiste em produzir uma base teórica para a formulação de métodos de Monte Carlo empregados na simulação de processos físicos que governam o efeito termomagnético em gases poliatômicos.

O transporte de massa de gases poliatômicos através de um canal retangular no regime de Knudsen e na presença de campos magnéticos externos é calculado por meio de simulação Monte Carlo. A versão do efeito Senftleben-Beenakker no movimento de moléculas livres permite investigar a contribuição no espalhamento em superfícies. Um modelo matemático com quatro parâmetros é proposto com o objetivo de representar os aspectos dinâmicos da interação entre moléculas e superfícies sólidas, e reproduzir as mudanças que ocorrem na quantidade de movimento tangencial molecular, quando aplicado para simular gases poliatômicos.

Para viabilizar computacionalmente as simulações (com o objetivo de reduzir o tamanho das simulações), o método de Monte Carlo faz uso de uma variedade de técnicas amostrais: variáveis correlacionadas, importância amostral, amostragem do hipercubo Latino e modelos de evolução temporal. Os quatro parâmetros do modelo são determinados por um esquema de otimização fundamentado no método de Monte Carlo e em resultados experimentais (obtidos da literatura) para a razão entre fluxos de massa para os gases nitrogênio, monóxido de carbono e metano, através de um canal retangular com superfícies revestidas de ouro, e na presença de campos magnéticos externos.

Os valores otimizados dos parâmetros são usados para a determinação do fluxo de calor entre duas placas paralelas revestidas com ouro, para os gases nitrogênio e monóxido de carbono, no regime de Knudsen, como função do campo magnético (efeito termomagnético). O efeito termomagnético ocorre devido a interação das moléculas com as superfícies e devido a precessão das moléculas no campo magnético. Obteve-se um bom ajuste entre as curvas estimadas e os dados experimentais.

Num gás de moléculas poliatômicas distribuídas entre dois cilindros coaxiais, a combinação do campo magnético aplicado na direção do eixo e de uma diferença de temperatura entre os dois cilindros causa o aparecimento de um torque no cilindro interno (efeito Scott). Este experimento foi investigado para o gás nitrogênio usando-se o método de simulação direta de Monte Carlo. Os resultados obtidos mostraram-se adequados com dados experimentais.

Abstract

Transport properties in molecular polyatomic gases can be influenced by an external magnetic field. The purpose of this study is to provide the theoretical background and describe Monte Carlo simulation methods for modeling physical processes governing thermomagnetic effect in a polyatomic gas.

The transport of mass of polyatomic gases through a rectangular channel in the Knudsen regime and in the presence of external magnetic fields is calculated by means of a Monte Carlo algorithm. The free-molecular version of the Senftleben-Beenakker effect offer the possibility of assessing even small contributions to surface scattering. A four-parameter mathematical model is proposed which takes into account the dynamical aspects of the molecule-surface interactions and the influence of external magnetic fields on the angular momentum of the polyatomic molecules.

To make the simulation computationally feasible (because of the size of the simulation), the Monte Carlo algorithm makes use a variety of sampling methods: correlated sampling, importance sampling, Latin hypercube sampling and scaling law. The four parameters are determined by an optimized method based on the Monte Carlo algorithm and on experimental results for the mass flux rate of gases nitrogen, carbon monoxide and methane, in the presence of external magnetic fields through a rectangular channel with surfaces coated with gold.

The optimized values of the parameters are used to determine the behavior of the heat flow between two surfaces coated with gold, for the gases nitrogen and carbon monoxide, in the Knudsen regime, as a function of the applied magnetic field (thermomagnetic effect). The thermomagnetic effect arises due to the nonspherical interaction of molecules with the surface and due to the precession of molecules in the magnetic field. There is a good fitting of the curves when compared with the experimental data.

In a gas of polyatomic molecules between two coaxial cylinders, the combination of a magnetic field in the direction of the axis and a temperature difference between the two cylinders gives rise to a torque on the inner cylinder which is hanging on a torsion wire (Scott effect). This experiment was investigated for the gas nitrogen using the direct simulation Monte Carlo method. The results show be agreement with experiments.

Sumário

Agradecimentos	iv
Resumo	v
Abstract	vi
Sumário	vii
Lista de Figuras	xi
Lista de Tabelas	xiii
Lista de Constantes	xvii
1. Introdução	1
1.1. Geral	1
1.1.1. Fenômenos de Transporte em gases Poliatômicos sob o Efeito de Campos Magnéticos	1
1.1.2. Métodos de Solução de Problemas de Fenômenos de Transporte	7
1.1.3. Objetivos	9
1.2. Revisão Bibliográfica	9
1.2.1. Geral	9
1.2.2. Simulação Monte Carlo de Gases Poliatômicos	10
1.2.3. Interações de Gases com Superfícies Sólidas	14
1.2.4. Fluxo de Massa de Gases no Regime de Knudsen sob o Efeito de Campos Magnéticos	16
1.2.5. Fluxo de Calor de Gases no Regime de Knudsen sob o Efeito de Campos Magnéticos	18
1.2.6. Torque Termomagnético em Gases Poliatômicos	22
1.3. Escopo do Estudo	29

2. Simulação pelo Método de Monte Carlo	31
2.1. Introdução	31
2.2. Simulação Direta	31
2.2.1. Introdução ao Estudo dos Gases Poliatômicos com DSMC	32
2.2.2. Exemplo de Problema Solucionado com DSMC	38
2.3. Processos Estocásticos	50
2.3.1. Evolução Temporal de Médias e Variâncias	51
2.3.2. Análise da Efusão de um Gás Ideal pelo Método de Monte Carlo	53
2.4. Técnicas para Redução da Variância	67
2.4.1. Importância Amostral	68
2.4.2. Variáveis Correlacionadas	71
2.4.3. Método de Amostragem do Hipercubo Latino	73
2.4.4. Análise de uma Treliza Simples pelo Método de Monte Carlo	77
2.5. Sumário	86
3. Interação de Gases Poliatômicos com Superfícies Sólidas	88
3.1. Introdução	88
3.2. Conceitos e Definições	88
3.3. Modelos Matemáticos	94
3.4. Modelo Matemático Adotado	101
3.5. Sumário	108
4. Fluxo de Massa e Calor em Gases Poliatômicos no Regime de Knudsen	110
4.1. Introdução	110
4.1.1. Geral	110
4.1.2. Características e Propriedades dos Gases Investigados	110
4.1.3. Gases Poliatômicos em Campos Magnéticos Externos	124
4.2. Fluxo de Massa	131
4.2.1. Geral	131
4.2.2. Simulação pelo Método de Monte Carlo	136
4.2.3. Análise das Simulações e Resultados	144
4.3. Fluxo de Calor	153
4.3.1. Geral	153
4.3.2. Simulação pelo Método de Monte Carlo	158
4.3.3. Análise das Simulações e Resultados	162

4.4. Sumário	168
5. Torque Termomagnético em Gases Poliatômicos	170
5.1. Introdução	170
5.2. Simulação pelo Método de Monte Carlo	177
5.3. Análise das Simulações e Resultados	189
6. Conclusões e Recomendações	191
6.1. Introdução	191
6.2. Conclusões	191
6.3. Recomendações para a Realização de Estudos Futuros	198
A. Métodos de Geração de Variáveis Aleatórias	200
A.1. Introdução	200
A.2. Geração de Números Pseudo-Aleatórios	200
A.3. Testes Estatísticos para Avaliação de Números Pseudo-Aleatórios	208
A.4. Geração de Variáveis Aleatórias com Distribuições Específicas	212
A.5. Algoritmo de Metropolis	225
B. Listagem dos Algoritmos Desenvolvidos em Fortran para Geração de Variáveis Aleatórias	227
C. Reflexão Especular de Moléculas Lineares e Esféricas em Superfícies Sólidas	240
C.1. Introdução	240
C.2. Ponto de Colisão de uma Molécula com uma Superfície Plana	242
C.3. Velocidade de Translação e Quantidade de Movimento Angular Molecular na Reflexão Especular	245
C.4. Variação Temporal da Quantidade de Movimento Angular	248
C.5. Redefinição dos Componentes Refletidos dos Vetores Velocidade de Translação e Quantidade de Movimento Angular	250
C.6. Colisão de Moléculas com Superfícies Cilíndricas	251
D. Precessão de Corpos Eletricamente Carregados em Campos Magnéticos Externos	256
D.1. Introdução	256

D.2. Solução Geral	258
D.3. Solução no Sistema de Coordenadas do Referencial	259
E. Distribuição de Lord Multivariada	266
E.1. Introdução	266
E.2. Definição, Origem e Aplicação	266
E.3. Geometria	268
E.4. Geração de Vetores Aleatórios	270
F. Algoritmo Genético	272
F.1. Introdução	272
F.2. Descrição do Algoritmo Genético	272
F.3. Teste de DeJong	274
G. Análise Estatística dos Resultados das Simulações do Fluxo de Massa do N_2/Au	276
H. Intervalos de Confiança para o Fluxo de Massa e de Calor	286
H.1. Introdução	272
H.2. Fluxo de Massa	287
H.3. Fluxo de Calor	292
I. Método das Diferenças Finitas para Solução de Equações Diferenciais Ordinárias	295
I.1. Introdução	295
I.2. Aproximações Numéricas	296
I.3. Métodos de Runge-Kutta	297
I.4. Métodos de Passos Múltiplos e Implícitos	297
I.5. Solução da EDO do Movimento de Translação Molecular	299
J. Método dos Mínimos Quadrados Generalizado	301
J.1. Introdução	301
J.2. Mínimos Quadrados Ordinário (OLS)	303
J.3. Mínimos Quadrados Generalizado (GLS)	303
Glossário	305

Lista de Figuras

1.1	Classificação dos modelos matemáticos em função do número de Knudsen	7
2.1	Ângulos especificando a orientação de uma molécula linear e para representar o vetor quantidade de movimento angular (\mathbf{J})	32
2.2	Setor da coroa circular arbitrada onde é simulado o escoamento no plano definido pelas coordenadas polares R e θ	39
2.3	Recepiente com volume V dividido em 2 subvolumes fV e $(1-f)V$ por uma parede onde existe uma abertura com área s . As moléculas do gás são mantidas numa temperatura constante e uniformemente distribuídas em cada subvolume	53
2.4	Diagrama esquemático de uma treliça simples composta por 2 barras e submetida por cargas aleatórias. Problema proposto por Stark e Nicholls (1972)	78
2.5	Representação genérica do polígono em que $f_{u_1, u_2}(u_1, u_2) \neq 0$	80
3.1	Representação elementar do movimento de rotação de uma esfera ilustrando o efeito do campo magnético num fluxo de Knudsen	90
3.2	Ilustração conceitual do tipo de orientação medida da quantidade de movimento angular para moléculas de N_2	91
3.3	Diagrama esquemático das possibilidades de reemissão de uma molécula	93
3.4	Representação geométrica do modelo de Cercignani-Lampis	97
3.5	Ilustração da geometria de um experimento de espalhamento	101
3.6	Diagrama esquemático da colisão de: (1) rotor esférico e (2) rotor linear, como uma superfície plana ($y=0$)	104
4.1	Fórmulas estruturais de Lewis das moléculas dos gases investigados	112
4.2	Ilustração da orientação rotacional para moléculas lineares e não-lineares	113
4.3	Geometria do canal capilar e definição do sistema de coordenadas	131
4.4	Razão do fluxo de massa $\delta\Phi(\mathbf{B})/\Phi$ para o gás N_2 num canal revestido com Au em função do campo magnético aplicado na direção \hat{x}	148
4.5	Razão do fluxo de massa $\delta\Phi(\mathbf{B})/\Phi$ para o gás N_2 num canal revestido com Au em função do campo magnético aplicado na direção \hat{y}	149
4.6	Razão do fluxo de massa $\delta\Phi(\mathbf{B})/\Phi$ para o gás N_2 num canal revestido com Au em função do campo magnético aplicado na direção \hat{z}	149
4.7	Razão do fluxo de massa $\delta\Phi(\mathbf{B})/\Phi$ para o gás CO num canal revestido com Au em função do campo magnético aplicado na direção \hat{x}	150

4.8	Razão do fluxo de massa $\delta\Phi(\mathbf{B}) / \Phi$ para o gás CO num canal revestido com Au em função do campo magnético aplicado na direção \hat{y}	150
4.9	Razão do fluxo de massa $\delta\Phi(\mathbf{B}) / \Phi$ para o gás CO num canal revestido com Au em função do campo magnético aplicado na direção \hat{z}	151
4.10	Razão do fluxo de massa $\delta\Phi(\mathbf{B}) / \Phi$ para o gás CH ₄ num canal revestido com Au em função do campo magnético aplicado na direção \hat{x}	151
4.11	Razão do fluxo de massa $\delta\Phi(\mathbf{B}) / \Phi$ para o gás CH ₄ num canal revestido com Au em função do campo magnético aplicado na direção \hat{y}	152
4.12	Razão do fluxo de massa $\delta\Phi(\mathbf{B}) / \Phi$ para o gás CH ₄ num canal revestido com Au em função do campo magnético aplicado na direção \hat{z}	152
4.13	Geometria e definição do sistema de coordenadas	154
4.14	Mudança relativa entre fluxos de calor $-\Delta Q(\mathbf{B}) / \Delta Q(\mathbf{B}_{sat}) $ para o gás N ₂ entre placas paralelas revestidas com Au em função do campo magnético aplicado na direção \hat{x}	166
4.15	Mudança relativa entre fluxos de calor $-\Delta Q(\mathbf{B}) / \Delta Q(\mathbf{B}_{sat}) $ para o gás N ₂ entre placas paralelas revestidas com Au em função do campo magnético aplicado na direção \hat{z}	166
4.16	Mudança relativa entre fluxos de calor $-\Delta Q(\mathbf{B}) / \Delta Q(\mathbf{B}_{sat}) $ para o gás CO entre placas paralelas revestidas com Au em função do campo magnético aplicado na direção \hat{x}	167
4.17	Mudança relativa entre fluxos de calor $-\Delta Q(\mathbf{B}) / \Delta Q(\mathbf{B}_{sat}) $ para o gás CO entre placas paralelas revestidas com Au em função do campo magnético aplicado na direção \hat{z}	167
5.1	Diagrama esquemático do equipamento usado para analisar o efeito do torque termomagnético (efeito Scott)	170
C.1	Diagrama esquemático da colisão de uma molécula linear com o plano S	241
C.2	Diagrama esquemático da colisão de uma molécula esférica com o plano S	241
C.3	Diagrama esquemático da colisão de moléculas com um cilindro	252
E.1	Pontos de igual concentração $(-e_L \leq c \leq e_L)$ para a distribuição de Lord bivariada	269
G.1	Função densidade de probabilidade discreta de $C_x / (kT / m)^{1/2}$	281
G.2	Função densidade de probabilidade discreta de $\cos\chi$	281

Lista de Tabelas

1.1	Resumo de características do torque para pressão de 0.05 torr (6.666 Pa)	22
1.2	Parâmetros que definem a dependência do campo H_0 em função da pressão	23
2.1	Expressões usadas para determinação de $\Delta t''$ e das coordenadas da nova posição da molécula (colisões com cilindros)	43
2.2	Fluxo de calor tangencial adimensional ($q'_{\theta,r}$) para $\omega=1$	48
2.3	Fluxo de calor radial adimensional ($q'_{R,r}$) para $\omega=1$	49
2.4	Resultados exatos para a efusão de um gás ideal	56
2.5	Parâmetros dos modelos que descrevem a evolução temporal exata da média e variância da efusão de um gás ideal	57
2.6	Resultados determinados pelo método de Monte Carlo para a efusão de um gás ideal	61
2.7	Parâmetros dos modelos que descrevem a evolução temporal estimada da média e variância da efusão de um gás ideal	64
2.8	Média $\langle N \rangle$ e variância de $\langle N \rangle$. N é o número de intervalos de tempo necessário para que o processo da efusão de um gás ideal seja ergódico	66
2.9	Avaliação da integral (2.93) pelo método de Monte Carlo considerando-se 2 funções densidade de probabilidade. Resultado exato $H=\pi/4\approx 0.78539816$.	70
2.10	Avaliação da relação $r(\rho) = \delta\phi(\rho) / \phi$ definida em (2.103). Soluções exata e pelo Método de Monte Carlo (MMC)	74
2.11	Avaliação da integral (2.112) pelo método de Monte Carlo considerando-se 2 métodos de amostragem. Resultado exato $V=\pi^2/2\approx 4.93480220$	77
2.12	Coordenadas dos pontos do polígono que delimita a região em que as variáveis aleatórias U_1 e U_2 estão relacionadas pela função (2.117)	79
2.13	Parâmetros considerados na análise da treliça simples	82
2.14	Avaliação da relação $r = \delta p(\theta', \phi') / p$ do problema da treliça simples.. Soluções exata e pelo Método de Monte Carlo (MMCC e MMCA)	83
4.1	Características e propriedades dos gases investigados	111
4.2	Parâmetros da expressão (4.34) usados para determinação da evolução temporal do vetor \mathbf{J}	130
4.3	Mudança relativa no fluxo de partículas $[10^6 \delta\Phi(\mathbf{B}) / \Phi]$ para o nitrogênio (N_2 / Au) em função do campo magnético	134

4.4	Mudança relativa no fluxo de partículas $[10^6 \delta\Phi(\mathbf{B}) / \Phi]$ para o monóxido de carbono (CO / Au) em função do campo magnético	135
4.5	Mudança relativa no fluxo de partículas $[10^6 \delta\Phi(\mathbf{B}) / \Phi]$ para o metano (CH ₄ / Au) em função do campo magnético	135
4.6	Simetrias consideradas no cálculo da relação (4.52)	138
4.7	Parâmetros do modelo matemático usado para representar as colisões entre moléculas e superfícies	146
4.8	Valores mínimo, adotado e máximo dos parâmetros do modelo matemático usado para representar as colisões entre moléculas e superfícies	146
4.9	Resultados obtidos pelo método de Monte Carlo para a mudança relativa no fluxo de partículas de gases simulados em canais revestidos com Au $[10^6 \delta\Phi(\mathbf{B}) / \Phi]$	147
4.10	Mudança relativa no fluxo de calor $[-\Delta Q(\mathbf{B}) / \Delta Q(\mathbf{B}_{sat})]$ para o nitrogênio (N ₂ / Au) em função do campo magnético	157
4.11	Mudança relativa no fluxo de calor $[-\Delta Q(\mathbf{B}) / \Delta Q(\mathbf{B}_{sat})]$ para o monóxido de carbono (CO / Au) em função do campo magnético	157
4.12	Parâmetro característico $\omega_B t_l$ em função do gás, da magnitude do campo magnético e da temperatura	160
4.13	Resultados obtidos pelo método de Monte Carlo para a mudança relativa entre fluxos de calor para gases simulados entre placas paralelas revestidas com Au $[-\Delta Q(\mathbf{B}) / \Delta Q(\mathbf{B}_{sat})]$	165
5.1	Torque em função do campo de pressão e campo magnético, com $T_i - T_o = 30$ K, para o nitrogênio (Scott, Sturner e Williamson, 1967)	173
5.2	Torque em função do campo de pressão e diferença de temperatura, com $H = 40$ Oe = 3183 A m^{-1} , para o nitrogênio (Adair e outros, 1968)	174
5.3	Torque em função do campo de pressão e campo magnético, com $T_i - T_o = 30$ K, para o nitrogênio (van Dael, 1968)	175
5.4	Torque estimado com a expressão (5.1) em função do campo de pressão, com $T_i - T_o = 30$ K, para o nitrogênio	176
5.5	Número de moléculas reais representadas por uma molécula simulada computacionalmente ($F_N / 10^8$)	180
5.6	Resultados obtidos pelo método DSMC para o torque termomagnético, com $T_i - T_o = 30$ K, para o nitrogênio	189
A.1	Resultados do teste de verificação da uniformidade da distribuição de números pseudo-aleatórios	209
A.2	Resultados da aplicação do teste que determina o número de valores pseudo-aleatórios que não são gerados (m' / m)	211

A.3	Expressões para geração de variáveis aleatórias contínuas para modelos clássicos	214
A.4	Expressões para geração de variáveis aleatórias discretas para modelos clássicos	215
D.1	Parâmetros da expressão (D.19) usados para determinação da evolução temporal do vetor \mathbf{J}	265
F.1	Funções de teste de DeJong	275
G.1	Resultados obtidos para $\delta\Phi(\mathbf{B})/\Phi$ ($B=0.75T$)	276
G.2	Parâmetros para cada variável e grupo	277
G.3	Resultados dos testes de diferenças de médias	279
G.4	Média das variáveis C_x , E_R e $\cos\chi$ para cada um dos 128 grupos de resultados obtidos para cada orientação e simetrias	282
G.5	Matrizes de correlações entre variáveis dentro de cada grupo	285
H.1	Índice p (%) estimado para o fluxo de massa	288
H.2	Dados para o cálculo do índice p para o nitrogênio, com campo magnético aplicado na direção x	288
H.3	Dados para o cálculo do índice p para o nitrogênio, com campo magnético aplicado na direção y	289
H.4	Dados para o cálculo do índice p para o nitrogênio, com campo magnético aplicado na direção z	289
H.5	Dados para o cálculo do índice p para o monóxido de carbono, com campo magnético aplicado na direção x	290
H.6	Dados para o cálculo do índice p para o monóxido de carbono, com campo magnético aplicado na direção y	290
H.7	Dados para o cálculo do índice p para o monóxido de carbono, com campo magnético aplicado na direção z	290
H.8	Dados para o cálculo do índice p para o metano, com campo magnético aplicado na direção x	291
H.9	Dados para o cálculo do índice p para o metano, com campo magnético aplicado na direção y	291
H.10	Dados para o cálculo do índice p para o metano, com campo magnético aplicado na direção z	291
H.11	Índice p (%) estimado para o fluxo de calor	292
H.12	Dados para o cálculo do índice p para o nitrogênio, com campo magnético aplicado na direção x	293
H.13	Dados para o cálculo do índice p para o nitrogênio, com campo magnético aplicado na direção y	293

H.14	Dados para o cálculo do índice p para o monóxido de carbono, com campo magnético aplicado na direção x	293
H.15	Dados para o cálculo do índice p para o monóxido de carbono, com campo magnético aplicado na direção y	294

Lista de Constantes

Valores extraídos de Abramowitz e Stegun (1972), Mohr e Taylor (2000), Barnett e outros (1996) e Pathria (1984). Listas de constantes completas podem ser encontradas em <http://physics.nist.gov> e <http://www.cern.ch>.

Quantidade	Símbolo	Valor	Unidade
Pi	π	3.141 592 653 589 793 238	
Base natural de logaritmos	e	$\exp(1)$ $= 2.718 281 828 459 045 235$	
Velocidade da luz no vácuo	c	299 792 458	m s^{-1}
Constante gravitacional Newtoniana	G_N	$6.672\ 59(85) \times 10^{-11}$	$\text{m}^3 \text{kg}^{-1} \text{s}^{-2}$
Constante de Planck	h	$6.626\ 068\ 76(52) \times 10^{-34}$	J s
Constante de Planck reduzida	\hbar	$h / (2\pi)$ $= 1.054\ 571\ 596(82) \times 10^{-34}$	J s
Carga do elétron	e	$1.602\ 176\ 462(63) \times 10^{-19}$	C
Massa do elétron	m_e	$9.109\ 381\ 88(72) \times 10^{-31}$	kg
Massa do próton	m_p	$1.672\ 621\ 58(13) \times 10^{-27}$	kg
Permeabilidade magnética no vácuo	μ_0	$4\pi \times 10^{-7}$ $= 12.566\ 370\ 614... \times 10^{-7}$	N A^{-2}
Permissividade elétrica no vácuo	ϵ_0	$1 / (\mu_0 c^2)$ $= 8.854\ 187\ 817... \times 10^{-12}$	F m^{-1}
Raio de Bohr	a_0	$0.529\ 177\ 2083(19) \times 10^{-10}$	m
Magnéton de Bohr	μ_B	$e\hbar / (2m_e)$ $= 927.400\ 899(37) \times 10^{-26}$	J T^{-1}
Magnéton nuclear	μ_N	$e\hbar / (2m_p)$ $= 5.050\ 783\ 17(20) \times 10^{-27}$	J T^{-1}
Momento magnético do elétron	μ_e	$-928.476\ 362(37) \times 10^{-26}$	J T^{-1}
Fator g do elétron	g_e	$-2.002\ 319\ 304\ 3737(82)$	
Número de Avogadro	N_A	$6.022\ 141\ 99(47) \times 10^{23}$	mol^{-1}
Constante universal dos gases	R	$8.314\ 472(15)$	$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
Constante de Boltzmann	k	R / N_A $= 1.380\ 6503(24) \times 10^{-23}$	J K^{-1}

Quantidade	Símbolo	Valor	Unidade
Unidade astronômica	AU	$1.495\,978\,7066(2) \times 10^{11}$	m
Parsec (AU/ arc sec 1°)	pc	$\text{AU} / (\pi / 648\,000)$	m
		$= 3.085\,677\,5807(4) \times 10^{16}$	m
Massa do Sol	M_{SOL}	$1.988\,92(25) \times 10^{30}$	kg
Atmosfera normal	atm	101 325	Pa
Dina	dyn	10^{-5}	N
Oersted	Oe	$1000 / 4\pi$	
		$= 79.577\,471\,5459$	A m^{-1}
Torr	torr	$101\,325/760$	
		$= 133.322\,368\,421$	Pa
Litro	L	0.001000028	m^3
Elétron volt	eV	$1.602\,176\,462(63) \times 10^{-19}$	J
Grau Celsius (c)	$^\circ\text{C}$	$(c/^\circ\text{C})+273.15$	K

Capítulo 1

Introdução

1.1. Geral

1.1.1. Fenômenos de Transporte em Gases Poliatômicos sob o Efeito de Campos Magnéticos

A realização de estudos sobre gases poliatômicos influenciados por campos magnéticos são motivados pela existência de muitas aplicações. Em geral, campos magnéticos são observados em todas as escalas do universo, no planeta em que vivemos, no sistema solar, no meio interestelar numa galáxia e também no espaço existente entre galáxias. Quando estuda-se as modificações que ocorrem nas propriedades da matéria em campos magnéticos geralmente define-se a indução magnética B em forma adimensional $b = B / B_0$, em relação ao valor de $B_0 = \hbar / (e a_0^2) = 2.3505 \times 10^5 \text{ T} = 2.3505 \times 10^9 \text{ G}$ (Lai, 2001). B_0 é a indução magnética gerada por um elétron movendo-se na frequência do ciclotron em órbita circular com raio a_0 (raio de Bohr). Campos magnéticos fortes com $b \gg 1$ existem na superfície de estrelas de nêutrons, quando atingem valores situados na faixa de 10^{12} G a 10^{13} G . O maior campo magnético estático geralmente produzido em laboratório terrestre é de 45 T ($4.5 \times 10^5 \text{ G}$), muito menor do que B_0 . Campos transientes da ordem de 10^3 T podem ser produzidos em laboratório usando-se técnicas explosivas para compressão de fluxos, os quais também são muito menores do que B_0 (Lai, 2001).

A seguir são apresentados alguns exemplos que podem ser usados na realização de análises comparativas: o campo magnético gerado por linhas de transmissão de energia elétrica (tensão nominal de 500 kV e corrente de carga do circuito de 3150 A) pode ser estimado como $(6.3 / r) \text{ G}$, sendo r a distância em metros do ponto localizado perpendicularmente em relação à linha de transmissão (Amon Filho, 1987); o campo de dipolo magnético terrestre na região do equador é de 0.31 G ; o campo magnético solar é da ordem de 1 G em regiões sem perturbações, de 10^3 G a 10^4 G nas manchas solares, e de 100 kG na camada limite próxima do fundo da zona convectiva (Chauhan, 2002); na região interestelar o campo magnético apresenta valores típicos de poucos μG (10^{-6} G) numa região com gás na densidade de $n \cong (1 \text{ a } 100) \text{ cm}^{-3}$, apresentando tendência de crescimento com o aumento de n , esta tendência é menos pronunciada quando $n \cong (10^2 \text{ a } 10^4) \text{ cm}^{-3}$, com o campo magnético podendo atingir valores da ordem de $10 \mu\text{G}$ (Ferrière, 2001); no meio intergalático o campo magnético é da ordem de $1 \mu\text{G}$ a $3 \mu\text{G}$ (Battaner e Florido, 2000). Nesta tese são solucionados problemas que envolvem campos magnéticos fracos ($b \ll 1$) situados na faixa de 0.01 T a 2 T (10^2 G a $2 \times 10^4 \text{ G}$).

O estudo do efeito de campos magnéticos fracos ($b \ll 1$) em gases têm sido de grande interesse científico em várias aplicações. Em cosmologia por exemplo, existem teorias que consideram os campos magnéticos como a principal causa para explicar a existência das curvas planas em que ocorre o movimento de rotação, em alta velocidade, na parte externa do disco de galáxias em forma de espiral. Esta é uma hipótese alternativa para a interpretação clássica baseada na existência de matéria escura dentro da galáxia (Battaner e Florido, 2000). Seguindo esta hipótese alternativa, as seguintes questões geralmente são investigadas: análise dos campos magnéticos que podem ser ignorados na dinâmica da parte externa dos discos; determinação da ordem de grandeza dos campos magnéticos necessários para explicar a curva plana descrita no movimento de rotação; análise do mecanismo que produz os campos magnéticos; e o estudo do papel global dos campos magnéticos em cosmologia. Os campos magnéticos podem ser considerados como dominantes quando a densidade de energia magnética $B^2 / (2\mu_p)$ é maior do que a densidade de energia de rotação $\rho\theta^2 / 2$, onde θ é a velocidade tangencial total do movimento de rotação e, ρ e μ_p , são respectivamente, a densidade e a permeabilidade magnética do gás estelar. Considerando-se números conhecidos para a Via Láctea, na parte externa do disco da galáxia, para $R > 600 \times 10^{15}$ km (R é o raio medido em relação ao centro da galáxia), com densidade do número de átomos de $0.3/\text{cm}^3$ a $3 \times 10^{-4}/\text{cm}^3$, e velocidade entre 50 km/s e 200 km/s, o campo magnético é dominante quando $B > 3\mu\text{G}$. Nos modelos matemáticos simplificados usados para representar este problema, Battaner, Florido e Jimenez-Vicente (2002), consideraram que na formação do disco estelar o equilíbrio inicial do gás na direção radial resulta do balanço entre 2 forças centrípetas: gravitacional $\rho G_N M / R^2$, e magnética: $B^2 / (2R\mu_p)$ (G_N é a constante gravitacional Newtoniana e M é a massa da galáxia sem a matéria escura), e a força centrífuga: $\rho\theta^2 / R$. Nestas condições, para a Via Láctea ($M = 10^{11} M_{\text{SOL}}$, $\mu_p \cong \mu_0$), o campo magnético não pode ser desprezado para $R = 600 \times 10^{15} \text{ km} \cong 20 \text{ kpc}$, se $B > 1\mu\text{G}$.

As propriedades de sistemas atômicos e moleculares quando submetidos ao efeito de campos magnéticos externos podem sofrer dramáticas mudanças em comparação com o caso livre de campos. Estas mudanças são associadas com distorções (proporcionais a magnitude do campo magnético) das distribuições espaciais da densidade eletrônica e correspondentemente da geometria das funções de onda eletrônicas (Ivanov e Schmelcher, 2000). O movimento das moléculas de um gás na maior parte do tempo é livre no espaço com ocasionais colisões com outras moléculas e com as superfícies do recipiente que ocupam. A energia armazenada nas moléculas poliatômicas são descritas pelos seguintes mecanismos: movimento de translação; movimentos internos de rotação e vibração; arranjo dos elétrons pertencentes a molécula (energia eletrônica); e pelo estado do núcleo dos átomos. O movimento de translação livre não é quantizado, com separação entre os níveis de energia muito reduzidos, podendo ser tratado como contínuo. A separação entre os níveis de energia no movimento de rotação é da ordem de 0.1 meV. Os níveis de energia de vibração encontram-se na escala de 0.1 eV. Nas excitações eletrônicas a separação entre os níveis de energia

são os maiores, entre todos os modos de armazenamento de energia, da ordem de 1 eV. Em função da temperatura do sistema molecular, o movimento de rotação pode ser tratado como contínuo. Em geral as excitações vibracionais e eletrônicas devem ser analisadas usando-se os conceitos de mecânica quântica (Atkins, 1994). Os estados internos de moléculas poliatômicas tem consequência direta no transporte de energia num gás. Através do movimento de translação os estados internos das moléculas são transportados pelo gás. Os estados moleculares internos não afetam diretamente o transporte de massa e de quantidade de movimento. Indiretamente influenciam a quantidade de movimento transportada, porque durante as colisões as proporções de energia não são modificadas separadamente. Este efeito é manifestado por um retardamento no equilíbrio entre as energias translacionais e dos modos internos de armazenamento de energia (McCourt e outros, 1991).

Nesta tese são simulados computacionalmente experimentos com gases poliatômicos que foram realizados em ambientes sob condições normais de temperatura, quando a energia de rotação em moléculas poliatômicas é preponderante sobre as energias dos demais estados internos, que podem ser desprezados. Nestes experimentos um campo magnético externo atua sobre as partículas carregadas eletricamente em movimento. O movimento de rotação da molécula forma uma distribuição localizada de correntes elétricas que podem interagir com um campo magnético externo. Se o campo magnético é constante, resulta num movimento de precessão permanente em torno da direção do campo magnético. O vetor quantidade de movimento angular molecular gira em torno da direção do campo magnético, formando um ângulo constante com esta direção. A precessão altera a seção transversal efetiva de choque que caracteriza a colisão entre as moléculas. Consequentemente a simetria da distribuição espacial da quantidade de movimento angular do gás é quebrada pela efeito do campo magnético externo. As mudanças que ocorrem nos coeficientes de transporte para um gás poliatômico sob a ação de um campo magnético externo uniforme e estacionário é denominado de efeito Senftleben-Beenakker (Fernandes, 1996). Quando o gás encontra-se num estado de baixa pressão, as alterações não são explicadas pelo efeito Senftleben-Beenakker. Neste caso as propriedades de transporte são totalmente determinadas pela colisão das moléculas com as paredes do recipiente (Borman e outros, 1973).

Durante as décadas de 1970 e 1980, vários pesquisadores investigaram experimentalmente a polarização (distribuição anisotrópica) da quantidade de movimento angular molecular produzida na interação entre moléculas e superfícies, através do estudo dos efeitos de campos magnéticos ($b \ll 1$) em gases poliatômicos no estado de baixa pressão (regime de Knudsen). Gases no regime de Knudsen apresentam baixa densidade, sendo que, as propriedades de transporte podem ser completamente determinadas pelas interações existentes entre as moléculas e as superfícies. São caracterizados por $K_n \gg 1$, sendo $K_n = \lambda / L$ o número de Knudsen, definido como a razão entre o livre caminho médio (λ : distância média que uma partícula pode se mover entre sucessivos encontros) e alguma dimensão relevante do aparelho onde é realizado o experimento (L). Os tipos

de polarizações da quantidade de movimento angular molecular investigados são inteiramente dependentes da existência de forças tangenciais às superfícies. Estes tipos de polarizações foram investigados através da análise do fluxo de massa, num canal prismático, de gases no regime de Knudsen (Hermans, 1984; Hermans e outros, 1986, 1991; Horne e outros, 1988, 1989; van der Tol, 1985, 1986).

O efeito descrito pode ser visualizado no movimento de gases, no regime de Knudsen, realizado entre duas placas paralelas. Durante a colisão com uma superfície, o estado rotacional da molécula pode influenciar a velocidade tangencial de saída da parede (de forma semelhante ao do fenômeno que ocorre no movimento de translação e rotação de uma bola de tênis). Para o entendimento deste efeito, considera-se a ocorrência de duas sucessivas colisões com a ausência de campo magnético. Através do acoplamento entre a velocidade tangencial e a quantidade de movimento angular, a primeira colisão pode produzir uma polarização na quantidade de movimento angular após a saída da molécula. Pelo processo reverso, esta polarização, numa segunda colisão, pode influenciar a velocidade de saída. Com a existência de um campo magnético externo, a direção da quantidade de movimento angular após a primeira colisão é alterada pela precessão durante o tempo em que ocorre o movimento livre entre as duas colisões. Consequentemente, a velocidade tangencial após a segunda colisão é também alterada (Horne e Hermans, 1989). O efeito analisado foi previsto em Moscou, em 1980, por Borman e outros, e verificado experimentalmente em Leiden, em 1983, por van der Tol e outros (Hermans e outros, 1986).

Nos casos extremos de espalhamento em superfícies, especular e difuso, não existe o efeito causado pelo campo magnético externo. No caso especular a velocidade tangencial é conservada não tendo relação com o estado rotacional; os tipos de polarizações produzidas em espalhamento especular, observados, no fluxo de calor entre placas, em gases no regime de Knudsen (Borman e outros, 1983) e em experimentos com feixes moleculares (Luntz e outros, 1982), não influenciam a velocidade tangencial e não desempenham um papel importante em gases, no regime de Knudsen. No caso de espalhamento difuso a distribuição da velocidade de saída é simétrica em relação ao eixo normal à superfície, e a velocidade tangencial média anula-se, não possuindo relação com o estado rotacional.

Na seqüência descreve-se um fenômeno observado em gases poliatômicos com $K_n \approx 0.1$, cuja origem pode ser explicada pelo efeito Senftleben-Beenakker (Scott, Sturmer e Williamson, 1967). As técnicas empregadas na determinação da razão giromagnética (relacionada com o fator g de Landé) são fundamentadas em experimentos magnetomecânicos. Geralmente são usados dois efeitos magnetomecânicos inversamente relacionados: rotação por magnetização (efeito Einstein-de Haas) e magnetização por rotação (efeito Barnett). Em princípio, experimentos com o efeito Einstein-de Haas são muito simples de serem realizados e produzem fatores g com considerável

precisão (Scott, 1962). Uma amostra do material (em forma de cilindro), para o qual pretende-se estimar o fator g , é delicadamente suspensa num pêndulo torsional dentro de uma câmara de vácuo localizada no centro de um sistema de solenóides usado para neutralizar o campo magnético da terra. Impondo-se uma pequena alteração no momento magnético da amostra (aplicando-se um campo magnético ao longo do eixo do cilindro da amostra supensa) observa-se a alteração causada na quantidade de movimento angular da amostra em torno do eixo magnético. A razão giromagnética é o resultado da divisão entre o valor da alteração introduzida no momento magnético e o valor da quantidade de movimento angular resultante. A razão giromagnética determinada é válida para todo o material constituinte da amostra. Scott, Sturmer e Williamson (1967) realizando experimentos, para determinação da razão giromagnética, com o efeito Einstein-de Haas, observaram a ocorrência de um pequeno torque anômalo no cilindro (a amostra de material foi preparada em bronze) suspenso, quando um fraco campo magnético (0.2 G a 200 G) foi aplicado ao longo do eixo deste cilindro, imerso num gás poliatômico (como por exemplo: O_2 , N_2 e CO) submetido a um gradiente de temperatura (30 K) entre as paredes do cilindro interno e da câmara de vácuo (também em forma de cilindro). O efeito foi observado para pressões do gás situadas entre 0.133 Pa e 133 Pa. Verificou-se que o torque inverte de sentido quando o campo magnético ou o gradiente de temperatura é invertido. As relações entre o torque, campo magnético, pressão e gradiente de temperatura, dependem da natureza do gás. O efeito girotérmico observado, na literatura é conhecido como efeito Scott. Shliomis (1974) demonstrou que um efeito de natureza puramente hidrodinâmico, similar ao efeito Scott, pode ocorrer com líquidos paramagnéticos. O efeito girotérmico é de grande interesse científico, porque o torque é muito sensível com a lei de interação gás-superfície, e pode ser usado como um teste para modelos teóricos de interação (Sharipov, 1999).

A origem do torque exercido pelo gás sobre o cilindro interno pode ser considerado como devido ao transporte de quantidade de movimento angular do gás para o cilindro interno. Em cosmologia os conceitos investigados e os resultados obtidos com os estudos realizados sobre a influência de campos magnéticos em gases podem ser utilizados para explicar questões relacionadas com a evolução da quantidade de movimento angular existente em massas estelares. O estabelecimento de funções que relacionam as velocidades e os períodos de rotação observados em nuvens abertas de estrelas, com a massa e idade destas formações podem trazer informações sobre a formação de estrelas, o transporte interno de quantidade de movimento angular, a perda da quantidade de movimento angular através de ventos estelares magnetizados, e sobre a origem e geração dos campos magnéticos estelares (Grasso e Rubinstein, 2000; Sills, Pinsonneault e Terndrup, 2000). O problema da formação de nuvens interestelares permanece como não solucionado em astrofísica teórica (Mouschovias e Paleologou, 1979). Cada nuvem formada apresenta um montante de quantidade de movimento angular originado pela rotação da galáxia como um todo. A quantidade de movimento angular da nuvem ou fragmento, formada fora da densidade média do meio

interestelar ($\approx 1 / \text{cm}^3$), excede o valor disponível em uma estrela simples e em estrelas binárias por menos de duas ordens de magnitude. Conseqüentemente, se as estrelas são formadas através do colapso e fragmentação de nuvens interestelares, deve existir um mecanismo para transferir quantidade de movimento angular eficientemente da massa fragmentada para o meio circundante. A quantidade de movimento angular pode ser transferida pelo torque termomagnético (Mouschovias, 1979; Ferrière, 2001). Weinstein e Keeney (1969), examinando experimentalmente o efeito Scott, concluíram que este fenômeno pode ocorrer naturalmente em algumas regiões do universo, quando existem as condições necessárias. O espaço interestelar pode ser uma destas regiões, desde que a razão entre o campo magnético e a pressão permaneça constante, com valores da pressão e campo magnético baixos. Os mesmos autores concluíram também, que o efeito do torque termomagnético pode explicar em parte a quantidade de movimento angular dos corpos cósmicos, em seus estados formativos, durante a contração gravitacional, quando existiu gradiente térmico necessário.

Os conceitos teóricos investigados nesta tese também podem ser usados para solucionar vários problemas práticos. Durante os últimos anos a indústria tecnológica de micromecanismos tem fabricado sensores e acionadores com tamanhos reduzidos. Estes micro aparelhos podem ser integrados com sinais, condicionando e processando circuitos para formar sistemas micro-eletrônicos (MEMS). Estes sistemas são usados para realizar controles distribuídos em tempo real, com aplicações em muitas áreas (biologia, medicina, ótica, engenharia aeroespacial, engenharia mecânica e engenharia elétrica) por meio de microaceleradores, microacionadores, microvibradores, microsátélites, microrobôs e microengenhos em geral. O sucesso do projeto e fabricação dos MEMS depende da operação conjunta de um grande número de componentes, dos quais o mais fundamental é o escoamento de fluidos através de canais, difusores e bocais. Em muitos dos MEMS são usados gases diluídos, principalmente quando aplicados na realização de diagnósticos biomédicos e em dispositivos para resfriamento em eletrônica. Os efeitos de superfície geralmente são dominantes nos escoamentos dos fluidos que ocorrem através destes dispositivos mecânicos em miniatura, ocasionados pela existência de altas razões entre a superfície e o volume das configurações em microescalas (Ho e Tai, 1998). O escoamento de gases rarefeitos em canais retos é uma das mais simples e comum configuração que pode ocorrer em microsistemas com fluidos. A realização de estudos sobre as propriedades de transporte de gases poliatômicos que ocorrem nestes micro dispositivos são de grande importância.

Outras aplicações práticas são as questões relacionadas com o projeto de veículos espaciais (Ivanov e outros, 1998). Cápsulas espaciais são freqüentemente usadas para transportar cargas para estações espaciais em órbita. Informações precisas sobre a aerodinâmica das cápsulas ao longo da trajetória descendente, especialmente em relação as características da quantidade de movimento, para permitir um entendimento sobre a performance da cápsula. Um dos principais problemas é a estabilidade estática da cápsula, que geralmente apresenta instabilidades em altitudes elevadas. Para

o dimensionamento destas cápsulas é necessário realizar estudos aerotermodinâmicos da cápsula desde o regime molecular livre (130 km de altitude) até o regime próximo do contínuo (85 km de altitude).

1.1.2. Métodos de Solução de Problemas de Fenômenos de Transporte

As interações entre átomos, íons e moléculas num gás podem ser descritas pela hierarquia de modelos matemáticos apresentados na figura 1.1. Em função do valor do número de Knudsen pode-se distinguir 3 regimes que caracterizam um gás. Se o número de Knudsen é muito pequeno ($K_n \ll 1$), então o gás pode ser considerado como um meio contínuo e as equações hidrodinâmicas podem ser aplicadas (chamado de regime hidrodinâmico). Se o número de Knudsen é muito grande ($K_n \gg 1$), então pode-se desprezar a ocorrência de colisões intermoleculares e considerar que as moléculas podem se movimentar independentemente umas das outras (chamado de regime molecular livre). Quando o número de Knudsen tem um valor intermediário o escoamento encontra-se no chamado regime de transição. Esta divisão em regimes de escoamento é muito importante porque os métodos de solução de problemas dependem essencialmente do estado em que se encontra o gás.

Figura 1.1. Classificação dos modelos matemáticos em função do número de Knudsen (Bird, 1994).

No contexto dos modelos contínuos as equações de Navier-Stokes podem ser aplicadas quando $K_n < 0.2$. Geralmente o termo equações de Navier-Stokes se refere às expressões que representam os componentes da conservação da quantidade de movimento linear em fluidos viscosos. Na prática é comum que sejam incluídas as equações que representam a conservação de massa e de energia no

conjunto de equações denominado como equações de Navier-Stokes. As equações de Navier-Stokes, na forma em que são normalmente definidas em mecânica dos fluidos, podem ser aplicadas ao estudo de fluidos Newtonianos (ou próximos), em que as tensões são linearmente relacionadas com a taxa de deformação (Tannehill, Anderson e Pletcher, 1997). Quando considera-se nula a viscosidade nas equações de Navier-Stokes são obtidas as equações de Euler, que são válidas para movimentos de fluidos não-viscosos ($K_n \ll 0.01$). Em geral, quando considera-se a hipótese de fluido não-viscoso, também assume-se que não existe transferência de calor com o meio externo. Os erros nos resultados obtidos com as equações de Navier-Stokes podem ser significativos nas regiões do escoamento em que $K_n > 0.1$, e o limite superior no número de Knudsen local em que o modelo contínuo deve ser substituído por um modelo molecular, é considerado quando $K_n = 0.2$ (Bird, 1994).

Os modelos microscópicos ou moleculares (teoria cinética dos gases) consideram a estrutura particular do gás como uma grande quantidade de moléculas discretas e idealmente determinam informações sobre a posição, velocidade, e estado de cada uma das moléculas em todos os instantes. O modelo matemático normalmente usado é a equação de Boltzmann. As propriedades macroscópicas podem ser estimadas como valores médios de quantidades moleculares em qualquer ponto do sistema investigado.

O sistema, formado pela equação de Boltzmann e por condições de contorno, para alguns casos particulares, pode ser solucionado analiticamente pelos métodos clássicos de Chapman-Enskog e pelo método de Grad, os quais diferem fundamentalmente pelo número de campos básicos empregados (Fernandes, 1996). Muitas vezes, estas soluções dependem do uso de procedimentos numéricos para a produção dos resultados finais. Os métodos de solução de maior interesse prático são numéricos. Soluções numéricas diretas para a equação de Boltzmann são determinadas por métodos convencionais de dinâmica dos fluidos computacional. A maior parte dos métodos numéricos são baseados diretamente na simulação do processo físico do escoamento do gás, não dependendo do modelo matemático. A realização de simulações físicas do sistema considerado usando-se o método de dinâmica molecular (MD - *Molecular Dynamics*) é o mais fundamental de todos os procedimentos. As partículas podem interagir de acordo com a mecânica clássica através da lei de Newton ou de acordo com os potenciais da mecânica quântica, podendo-se solucionar problemas que não podem ser tratados por meio de modelos matemáticos (Oran, Oh e Cybyk, 1998). A maior dificuldade encontrada com o uso deste método está relacionada com o número de moléculas, que não é um parâmetro livre, para um problema em que o tamanho molecular, a geometria do sistema, e a densidade do gás são fixos (Bird, 1994; Omelyan, 1999).

Os métodos de simulação estocásticos provavelmente são os meios mais utilizados para encontrar soluções para problemas que podem ser representados pela equação de Boltzmann. O método de

simulação direta de Monte Carlo (DSMC - *Direct Simulation Monte Carlo*) pode ser usado para simular fluidos diluídos, quando a razão, entre o livre caminho médio (λ) e o diâmetro molecular (d), é caracterizada por $\lambda/d \geq 10$ (Oran, Oh e Cybyk, 1998). Quando a razão entre o espaço molecular médio (δ) e o diâmetro molecular é grande ($\delta/d \gg 1$) o fluido é chamado de diluído. As limitações que são impostas para o uso do método DSMC são as mesmas da teoria cinética clássica: hipótese de caos molecular e restrição para o estudo de fluidos diluídos (estes fluidos são caracterizados pela ocorrência de colisões binárias). Pelo método DSMC são simuladas somente colisões binárias. O método DSMC é uma técnica de simulação estocástica que pode ser usada eficientemente no regime de transição, quando $0.1 < K_n < 10$. O método DSMC permanece válido quando $K_n < 0.1$, desde que o fluido possa ser classificado como diluído. Quando $K_n > 10$ o movimento do fluido ocorre livre de colisões intermoleculares, envolvendo múltiplas reflexões com superfícies. Nesta situação o método probabilístico de simulação geralmente é denominado de método de Monte Carlo da partícula teste (Bird, 1994). Considerando-se os argumentos apresentados e que os problemas investigados nesta tese tratam de gases poliatômicos diluídos, conclui-se que o método de simulação de Monte Carlo é o mais adequado para solucionar estes problemas.

1.1.3. Objetivos

O propósito deste estudo consiste em produzir uma base teórica para a formulação de métodos de Monte Carlo empregados na simulação de processos físicos que governam o comportamento de gases poliatômicos sob o efeito de campos magnéticos. Os objetivos são os seguintes: (i) estabelecer um modelo que seja adequado para representar os aspectos dinâmicos da interação entre moléculas e superfícies sólidas, e reproduzir as mudanças que ocorrem na quantidade de movimento tangencial de moléculas, quando aplicado para simular gases poliatômicos (com energia interna de rotação); (ii) desenvolver um método de simulação Monte Carlo para simular os fluxos de massa e de calor entre 2 placas paralelas, com gases poliatômicos no regime de Knudsen sob o efeito de campos magnéticos externos; e (iii) apresentar uma formulação para o método DSMC para calcular o torque termomagnético do efeito Scott.

1.2. Revisão Bibliográfica

1.2.1. Geral

Neste item apresentam-se as principais contribuições descritas na literatura que são relacionadas com os objetivos desta tese. Especificamente sobre o título desta tese "Simulação Monte Carlo de

processos de transporte em gases poliatômicos sob o efeito de campos magnéticos" não foram encontrados trabalhos publicados. Apresentam-se revisões bibliográficas sobre os assuntos que parcialmente são usados para atingir os objetivos desta pesquisa: (i) simulação Monte Carlo de gases poliatômicos; (ii) interação de gases com superfícies sólidas; (iii) fluxo de massa de gases no regime de Knudsen sob o efeito de campos magnéticos; (iv) fluxo de calor de gases no regime de Knudsen sob o efeito de campos magnéticos; e (v) torque termomagnético em gases poliatômicos.

1.2.2. Simulação Monte Carlo de Gases Poliatômicos

Em 1958, Alder e Wainwright (Nanbu, 1986) realizaram um trabalho pioneiro, usando computador para determinar a trajetória de moléculas. Estes autores aplicaram um método de dinâmica molecular completamente determinístico, com o movimento molecular e as colisões intermoleculares sendo computadas usando-se as leis da mecânica. O método usado mostrou-se poderoso para estudar as propriedades de transporte de fluidos, entretando, apresentava dificuldades práticas por demandarem muito tempo para o processamento computacional. Em 1963, Bird (Bird, 1970) propôs um método probabilístico para calcular as colisões moleculares, necessitando de menos tempo de processamento do que os procedimentos determinísticos. Esta foi a origem do método de Monte Carlo de simulação direta (DSMC), que desde então, tem sido extensivamente usado na simulação do movimento de gases rarefeitos. Centenas de trabalhos foram publicados, apresentando soluções obtidas com DSMC para os mais diversos problemas de dinâmica molecular de gases (Coron, 1992).

O uso do método DSMC é similar ao método de dinâmica molecular (MD) no cálculo de trajetórias de um grande número de partículas. Pelo método DSMC estimam-se as quantidades macroscópicas das propriedades das partículas por amostragem. O método DSMC apresenta como vantagem em relação ao método MD a sua eficiência computacional (Bird, 1994). O método DSMC difere do procedimento MD na forma em que as interações entre as partículas são tratadas (Omelyan, 1999). Com o método DSMC o local e o instante de ocorrência das colisões não são lentamente determinadas pela comparação da trajetória de todas as partículas, pois faz uso de considerações estatísticas (Meiburg, 1986).

Quando o método DSMC é aplicado na modelagem computacional do movimento de gases as componentes da velocidade e coordenadas da posição das moléculas simuladas são modificadas ao longo do tempo considerando-se: (i) o movimento molecular; (ii) as representações de colisões binárias; e (iii) a interação com o espaço físico simulado. A região do espaço físico simulado é dividido numa rede de células, cujas dimensões devem ser definidas de forma que as mudanças das propriedades dentro de cada célula sejam pequenas. O intervalo de tempo considerado nos cálculos

deve ser pequeno quando comparado com o tempo de colisão médio entre as moléculas. A ocorrência de colisões intermoleculares são consideradas entre as moléculas localizadas nas células e as situadas em subcélulas (as células são subdivididas em redes de subcélulas) correspondentes.

Meiburg (1986) realizou comparações entre soluções de problemas obtidas pelos métodos MD e DSMC, descrevendo a capacidade de simulação de distribuições de vorticidades de escoamentos ao redor de figuras com geometrias simples. Ambos os métodos produziram bons resultados para o escoamento de Rayleigh-Stokes (movimento não-permanente de um gás viscoso que encontra-se em contato com uma placa plana infinita que sai do repouso através de uma aceleração impulsionadora). Nos resultados obtidos pelo método DSMC para o escoamento ao redor de uma superfície plana inclinada não foram gerados vórtices, sendo que os vórtices foram constatados pelo método MD. A causa da diferença encontrada nos resultados, está relacionada possivelmente com a perda de quantidade de movimento angular no processo de colisão. A explicação para a perda de quantidade de movimento angular pode estar relacionada com o tamanho das células, número e tamanho das partículas simuladas. Bird (1987), simulando a formação de vórtices no movimento de gases diluídos, analisou o trabalho realizado por Meiburg (1986) e concluiu que: (i) se as condições necessárias com os tamanhos das células são reunidas, a não-conservação da quantidade de movimento angular nas colisões não parece ter um efeito significativo nos resultados calculados pelo método DSMC; e (ii) considerando-se a formação de vórtices na configuração do escoamento de um gás denso pode-se esperar que aproximadamente ocorram resultados entre os limites obtidos por Meiburg usando-se os métodos MD e DSMC.

Wagner (1992) demonstrou por meio de argumentos teóricos que o algoritmo de Bird (aplicação do método DSMC para simulação do movimento de gases monatômicos e diluídos) converge para a equação de Boltzmann. Esta conclusão havia sido demonstrada por Bird (1970) sem a consideração da fundamentação teórica. Portanto, os resultados obtidos pelo método DSMC correspondem a solução numérica exata da equação de Boltzmann. Bird (1970) concluiu também que os resultados obtidos com simulações pelo método DSMC de gases compostos por moléculas com graus de liberdade internos também são relacionados diretamente com a equação de Boltzmann.

Baras, Mansour e Garcia (1996) apresentaram uma forma simples e didática de aplicação do método DSMC, chamado de modelo do trem, para estimar as flutuações num fluido fora do equilíbrio (baseado na formulação original de Maxwell da teoria cinética elementar). Neste modelo as partículas percorrem um caminho aleatório entre camadas adjacentes do fluido (semelhante aos saltos de passageiros entre trens). Considera-se um conjunto de n comboios de trens movimentando-se em trilhos paralelos situados entre 2 plataformas. Os trens não possuem motor, e se movimentam pela ação da gravidade num plano inclinado, sem resistência devido ao atrito. O trem i se desloca com velocidade u_i e tem N_i passageiros com massa m que podem saltar

aleatoriamente durante o intervalo de tempo Δt para um dos trens adjacentes $i+1$ e $i-1$. Os passageiros de cada trem tem igual probabilidade de saltar para um dos trens adjacentes (ou plataforma) dependendo da posição relativa dos trens. Os passageiros executam um processo de caminho aleatório na direção perpendicular em relação aos trilhos. Quando um passageiro move-se para um dos outros trens, a quantidade de movimento total e o número de passageiros modificam-se de forma descontínua para ambos os trens. Por simplicidade, a massa dos trens são assumidas como desprezíveis em relação a massa dos passageiros. Os passageiros permanecem em repouso em relação ao sistema de referência do seu trem. O número de passageiros em cada plataforma N_0 é constante, sendo que a plataforma atua como um reservatório de passageiros. Com esta formulação do método DSMC foram realizadas simulações numéricas para analisar os escoamentos de Couette e de Poiseuille.

Em 1980, Nanbu (Nanbu, 1986) derivou outro método de Monte Carlo para solucionar diretamente a equação de Boltzmann, considerando gases simples e complexos constituídos de moléculas esféricas rugosas. O método de Nanbu é uma técnica de transformação de equações integro-diferenciais num processo estocástico equivalente. O método sistemático de Nanbu é geral, podendo ser usado para solucionar outros problemas que envolvem equações integro-diferenciais. O método consiste de um conjunto de procedimentos para simulação do processo estocástico derivado das equações cinéticas. As relações entre as equações cinéticas e o correspondente processo estocástico é similar ao existente entre as equações de difusão e o processo de caminho aleatório (Clarke, 1998), ou entre as equações Navier-Stokes e a forma em diferenças finitas (Ninomiya e Onishi, 1991). A equação de Boltzmann também pode ser expressa como uma equação de diferenças estocásticas (Nanbu, 1986). Os resultados obtidos com a aplicação do método de Monte Carlo de Nanbu são de qualidade semelhante aos resultados obtidos com o método DSMC de Bird.

Coulibaly e Lécot (1997) empregaram um método de simulação chamado de quase-Monte-Carlo para solução de um modelo matemático simplificado da equação de Boltzmann (movimento unidimensional de um gás, modelo proposto por Kac, em 1959). Análises teóricas e experimentos computacionais (usando o algoritmo de Bird) demonstraram que a simulação de partículas pelo método quase-Monte-Carlo para a equação de Boltzmann não-linear e tridimensional é viável. Os métodos quase-Monte-Carlo substituem as amostras aleatórias por conjuntos de pontos quase-aleatórios. Sendo usados com cuidado estes conjuntos de pontos podem produzir soluções mais eficientes que às obtidas usando números pseudoaleatórios. As seqüências chamadas de números quase-aleatórios possuem uma propriedade estatística particular que viola a aleatoriedade, e que são usadas deliberadamente para obter uma vantagem, que não poderia ser atingida com o uso de seqüências pseudoaleatórias (Hammersley e Handscomb, 1979). As soluções obtidas por Coulibaly e Lécot, conservam a massa e a energia cinética. Os autores garantem que os erros que ocorrem são pequenos, e estes, dependem da forma de construção da seqüência dos números quase-aleatórios.

O método DSMC faz uso de modelos fenomenológicos moleculares, com parâmetros ajustáveis, para simulação da colisão binária de gases com energia interna. Os modelos são interpretados estatisticamente de maneira que possam ser aplicados na simulação de gases. Para seleccionar os pares de moléculas que podem colidir o método DSMC faz uso de técnicas de amostragem. As técnicas de amostragem de colisão geralmente usadas, são as seguintes: (i) por tempo de contagem (TC - *Time-Counter*), proposto por Bird, na década de 1960 (Koura, 1986; Ploss, 1987); (ii) pela frequência de colisão (CF - *Collision-Frequency*), proposto por Koura (1986); (iii) usando o conceito de colisão nula (NC - *Null-Collision*), este método foi proposto por Skullerud, em 1968, e aperfeiçoada por Lin e Bardsley, em 1977 (Koura, 1986); e (iv) sem tempo de contagem (NTC - *No Time-Counter*), esta técnica foi formulada por Bird, em 1989 (Bird, 1994). Uma falha que pode ocorrer com as técnicas de amostragem de colisões usadas em simulação Monte Carlo, está relacionada com o fato de que, as posições das moléculas seleccionadas para colisão não são consideradas. Nanbu, Igarashi e Watanabe (1988), levantaram esta questão, sob o ponto de vista de que, muitas das colisões consideradas como reais, são falsas. As análises foram realizadas simulando-se o movimento de gás num cone com vários ângulos de abertura. Os autores concluíram que as distorções, causadas na simulação do movimento do gás, devido as falsas colisões aumentam com o ângulo de abertura do cone. Bird (1989), analisando a mesma questão, concluiu que colisões falsas ocorrem quando escoamentos radiais com simetrias são simulados como tridimensionais. Quando as simulações são realizadas considerando-se as simetrias axiais existentes, as colisões falsas desaparecem.

Os modelos de colisão freqüentemente usados com DSMC são os seguintes: (i) esfera rígida com seção de choque variável (VHS - *Variable Hard Sphere*), proposto por Bird em 1981 (Boyd, 1993; Bird, 1994); (ii) esfera flexível com seção de choque variável (VSS - *Variable Soft Sphere*), proposto por Koura e Matsumoto, em 1991 (Hassan e Hash, 1993; Bird, 1994); (iii) esfera rígida generalizada (GHS - *Generalized Hard Sphere*), proposto por Hassan e Hash (1993); (iv) Borgnakke-Larsen (B-L), proposto por Borgnakke e Larsen (1975), para simular moléculas com estados de energia internos contínuos, considerando parte da colisão como completamente inelástica; (v) Bergmann-Boyd (B-B), modelo adaptado de B-L, proposto por Bergmann e Boyd, em 1994, para moléculas com estados internos de energia discretos (Lord, 1998); e (vi) seção transversal de choque inelástico (SICS - *Statistical Inelastic Cross-Section*), proposto por Koura (1992, 1993), para considerar movimentos internos de rotação e vibração discretos, e adaptado por Wysong e Wadsworth (1998) para simulação de colisões mistas.

Modelos de colisão de melhor precisão podem ser usados com o método DSMC usando-se cálculos de trajetórias clássicas (CTC - *Classical Trajectory Calculations*). Apesar de serem mais precisos e realísticos, estes modelos exigem um tempo de processamento muito maior que os tempos obtidos

com os modelos fenomenológicos, necessitando-se solucionar sistemas de equações não-lineares. As seguintes referências apresentam aplicações do uso do método das trajetórias clássicas para simulação de colisões entre moléculas diatômicas: Koura (1998, 1997 e 1982); Berend e Thommarson (1973); Lordi e Mates (1970); Berend e Benson (1969); Benson, Berend e Wu (1962).

No regime de moléculas livres ($K_n > 10$) geralmente ocorre um número desprezível de colisões intermoleculares. Esta classe de problemas pode ser solucionada por um método numérico probabilístico chamado de método de Monte Carlo da partícula teste. Este método foi proposto por Davis, em 1961 (Bird, 1994). Como não existe a interação entre as moléculas pode-se simular o movimento separadamente de cada partícula. Por exemplo, para estimar o fluxo de massa num canal, gera-se cada partícula na seção transversal de entrada do canal com uma distribuição Maxwelliana de velocidades e uniformemente distribuída ao longo da seção. Segue-se simulando-se o movimento da partícula no interior do canal considerando-se a possibilidade da ocorrência de colisões com as superfícies do canal. A partícula pode sair do canal pela seção transversal de entrada ou atravessando todo o canal e saindo pela seção transversal oposta. A razão entre o número de moléculas que saem pela seção transversal oposta do canal e o número de moléculas simuladas é denominada de probabilidade de transmissão. Rathakrishnan e Sreekanth (1986) usaram o método da partícula teste para simular o fluxo de massa do nitrogênio para algumas configurações tubulares. Sharipov e Seleznev (1998) aplicaram o método da partícula teste para estimar a probabilidade de transmissão de gases monatômicos para várias configurações de tubos e canais capilares.

Para solucionar problemas em que necessita-se simular um número muito grande de partículas o método de Monte Carlo da partícula teste pode ser extremamente ineficiente. Para estimar o efeito de campos magnéticos no fluxo de massa de gases poliatômicos, propõe-se nesta tese um método de simulação Monte Carlo (Kaviski e Cumin, 2005) que apresenta desempenho superior em relação ao método da partícula teste, fazendo-se uso da técnica de amostragem do Hipercubo Latino (Pebesma e Heuvelink, 1999), e dos conceitos de amostras correlacionadas (Paulino e outros, 2003) e de importância amostral (Pandey e Sarkar, 2002).

1.2.3. Interação de Gases com Superfícies Sólidas

Algumas revisões bibliográficas sobre a dinâmica de espalhamento gás-superfície foram apresentadas por: Barker e Auerbach (1985); Bogdonov e outros (1995); e Billing (2000). As condições de contorno geralmente utilizadas na descrição das interações entre as partículas do gás com as superfícies sólidas baseiam-se em parâmetros denominados coeficientes de acomodação (Cercignani, 2000). Na literatura são encontradas muitas referências que investigam os fatores que

afetam as interações entre partículas e superfícies, considerando o papel dos seguintes coeficientes de acomodação: (i) do fluxo de quantidade de movimento tangencial (Arkilic, Breuer e Schmidt, 2001; Borisov e outros, 1999; Borisov, 1991); e (ii) do fluxo de energia (Blömer e Beylich, 1999; Borisov, 1991). Estudando o fluxo de gases constituído por moléculas com movimento interno de rotação, Larina e Rykov (1986), propuseram um modelo para representar as condições de contorno em superfícies sólidas, descrito por interações completamente difusas. Neste modelo a função de distribuição das partículas refletidas é definida através de 4 parâmetros livres. Estes parâmetros são relacionados com os coeficientes de acomodação da quantidade de movimento e energia, e as trocas de energia que ocorrem através do movimento de translação e do movimento interno de rotação.

O problema teórico da interação gás-superfície tem por objetivo relacionar a função de distribuição das partículas que saem da superfície sólida e a função de distribuição das moléculas que incidem na mesma superfície. A distribuição de probabilidades que relaciona estas funções é chamada de núcleo de espalhamento (Cercignani, 2000). Em vista das dificuldades encontradas na especificação do núcleo de espalhamento para descrever o fenômeno físico do processo de interação entre as partículas do gás com a superfície do contorno sólido, diferentes modelos matemáticos para o núcleo de espalhamento foram propostos (Cercignani e outros, 1994). O modelo de espalhamento difuso para a interação gás-superfície é um dos mais conhecidos, onde as partículas refletidas adquirem a temperatura da superfície e são distribuídas segundo uma função Maxwelliana. Cálculos realizados com este modelo, na análise de gases rarefeitos, geralmente subestimam os resultados obtidos experimentalmente. Maxwell, em 1879, para eliminar esta discrepância, generalizou este modelo, considerando que somente uma parte (α) das moléculas é refletida difusamente e o restante ($1-\alpha$) é especular. Este modelo é largamente usado, mas contradiz alguns resultados experimentais relacionados com o efeito da diferença de pressão termomolecular (Sharipov e Seleznev, 1998). Doll (1977), propôs um modelo fenomenológico simples para considerar o papel dos modos internos de energia das moléculas.

Na análise de gases com o método de simulação direta de Monte Carlo (DSMC) o modelo de Cercignani-Lampis (C-L) geralmente representa adequadamente as interações com superfícies sólidas (Cercignani e Lampis, 1971; Lord, 1991, 1991a e 1995; Sharipov e Seleznev, 1998). No modelo C-L, as transformações das componentes normal e tangencial das velocidades da molécula na colisão com a superfície, são mutuamente independentes, e o núcleo de espalhamento, ou a função densidade de probabilidade do estado refletido por unidade de volume no espaço de fase, consiste do produto de três termos, um para cada componente. O modelo C-L foi originalmente aplicado somente para modelar as componentes da velocidade translacional, não existindo referências sobre os graus de liberdade interno. Lord (1991, 1991a, 1995) propôs uma generalização do modelo C-L para cobrir estas deficiências. Geralmente este modelo é identificado como Cercignani-Lampis-Lord (C-L-L). Yamanishi e Matsumoto (1999) desenvolveram um método

denominado multifase (MS - *Multi-Stage*) que é função de muitos dados referentes ao espalhamento de moléculas diatômicas em superfícies sólidas, calculados com o método MD.

Nesta tese propõe-se um modelo com o objetivo reproduzir as mudanças que ocorrem na quantidade de movimento tangencial de moléculas, quando aplicado para simular pelo método de Monte Carlo os sistemas que envolvem gases poliatômicos sob o efeito de campos magnéticos. Este modelo matemático foi adaptado dos modelos apresentados por Lord (1995,1999) e por Larina e Rykov (1986), resultando numa formulação dependente de 4 parâmetros.

1.2.4. Fluxo de Massa de Gases no Regime de Knudsen sob o Efeito de Campos Magnéticos

A teoria cinética que descreve o fenômeno de polarização foi estabelecida em 1980, por Borman e outros (Hermans, 1984), e por Knaap e Kuscer (1980). A dependência do fluxo de gases, no regime de Knudsen, sob a influência do campo magnético é governada pela precessão da molécula durante o tempo de movimento livre (t_l) entre colisões sucessivas com as superfícies. A frequência angular de precessão é definida por:

$$\omega_B = g\mu_N B / \hbar, \quad (1.1)$$

sendo g o fator rotacional de Landé, μ_N o magnéton nuclear, B a indução magnética e \hbar a constante de Planck reduzida. Verifica-se que ω_B é uniforme através do gás e independente da quantidade de movimento angular molecular \mathbf{J} .

O tempo de movimento livre e o ângulo de precessão entre sucessivas colisões podem não ser uniformes devido a distribuição de Maxwell das velocidades. Como resultado, a precessão induz mudanças no fluxo de partículas Φ , sendo que em função da magnitude da indução magnética \mathbf{B} apresenta uma oscilação amortecida, saturando-se para valores altos da indução magnética. Em geral esta relação pode ser estabelecida através da seguinte equação (van der Tol e outros, 1985):

$$\frac{\delta\Phi(\mathbf{B})}{\Phi} = \sum_{j=1}^2 c_j F(j\omega_B t_l), \quad (1.2)$$

$$F(j\omega_B t_l) = 2 \int_0^\infty v_z \exp(-v_z^2) (1 - \cos \frac{j\omega_B t_l}{v_z}) dv_z, \quad (1.3)$$

sendo $\omega_B t_l$ um ângulo de precessão médio, sendo que:

$$t_l = b(m / 2kT)^{1/2}, \quad (1.4)$$

é o tempo médio de movimento livre que ocorre entre duas placas separadas pela distância b , k é a constante de Boltzmann, T é a temperatura, e v_z representa a componente da velocidade adimensional normal às placas. O integrando da equação (1.3) consiste de um fator $[1 - \cos(j\omega_B t_l / v_z)]$, que corresponde a uma mudança na polarização para um grupo de moléculas que se movem com velocidade fixa v_z , ponderada por um fluxo Maxwelliano. Os coeficientes c_1 e c_2 são determinados de forma que se obtenha o melhor ajuste aos dados experimentais.

A magnitude do valor de saturação é determinada em função dos quadrados dos elementos da matriz que representa a produção de polarização da velocidade tangencial às placas v_x e vice-versa (Hermans e outros, 1986):

$$\left[\frac{\delta \Phi(\mathbf{B})}{\Phi} \right]_{sat} \approx \sum_i (\mathbf{pol}_i \cdot \hat{\mathbf{P}}_{v_x})^2, \quad (1.5)$$

sendo que $\mathbf{pol}_i \cdot \hat{\mathbf{P}}_{v_x}$ representa o produto interno entre uma das polarizações produzidas \mathbf{pol}_i e $\hat{\mathbf{P}}_{v_x}$, sendo $\hat{\mathbf{P}}$ o operador de espalhamento da superfície (van der Tol e outros, 1986).

Knaap e Kuscer (1980) através de uma descrição cinética dos tipos de polarização, consideraram somente as 4 mais simples: 2 de primeira ordem, devido a orientação (distribuição da direção da quantidade de movimento angular favorecendo a uma determinada direção) e 2 de segunda ordem pelo alinhamento (distribuição da direção da quantidade de movimento angular com respeito a um eixo, mas não a uma direção preferida). As polarizações podem ser identificadas separadamente por meio do entendimento sobre a sua contribuição específica para o efeito do campo: (i) através do sinal do efeito na saturação: as orientações fazem o fluxo aumentar (sinal +) com o campo, enquanto que alinhamentos fazem o fluxo diminuir (sinal -); (ii) análise da dependência do ângulo de precessão: as orientações apresentam somente relações que se comportam como frequências simples $[\approx F(\omega_B t_l)]$; enquanto que os alinhamentos também apresentam relações que se comportam como frequências duplas $[\approx F(2\omega_B t_l)]$; (iii) através da dependência com a orientação do campo: uma polarização que apresenta assimetria ao longo do campo não pode ser alterada pela precessão e conseqüentemente não contribui para o efeito do campo.

Para moléculas lineares pode-se decompor a polarização em quatro contribuições separadas, em fluxos alterados por campos no plano x - y . A seguinte expressão formal é válida (Horne e Hermans, 1989):

$$\begin{aligned}
\frac{\delta \Phi(\mathbf{B})}{\Phi} = & \pi b_0 \{ [12(v_y J_z \cdot \hat{\mathbf{P}}_{v_x})^2 + 6(J_y \cdot \hat{\mathbf{P}}_{v_x})^2 \cos^2 \phi] F(\omega_B t_l) \\
& - \frac{15}{8} [v_x (3J_z^2 - J^2) \cdot \hat{\mathbf{P}}_{v_x}]^2 F(2\omega_B t_l) \\
& - 15(J_x J_z \cdot \hat{\mathbf{P}}_{v_x})^2 [(\cos^2 \phi) F(\omega_B t_l) + (\sin^2 \phi) F(2\omega_B t_l)] \}
\end{aligned} \tag{1.6}$$

sendo $b_0 = 1 / (\ln K_n + 0.45)$, ϕ é o ângulo azimutal de \mathbf{J} , $(\dots \hat{\mathbf{P}}_{v_x})$ são os elementos da matriz do operador $\hat{\mathbf{P}}$ de espalhamento na superfície. As contribuições de frequências simples e duplas para as orientações da indução magnética \mathbf{B} , paralela ao eixo x e paralela ao eixo y , resultam em 4 combinações independentes dos elementos $(\dots \hat{\mathbf{P}}_{v_x})$, podendo-se determinar separadamente os valores das contribuições.

1.2.5. Fluxo de Calor de Gases no Regime de Knudsen sob o Efeito de Campos Magnéticos

A influência de um campo magnético externo na condutividade térmica de um gás de oxigênio foi descoberta por Senftleben, em 1930 (Beenakker, 1974). Outros estudos mostraram que o coeficiente de viscosidade cisalhante também é afetado. Posteriormente, foi constatado que um campo magnético perturba a condutividade térmica e o coeficiente de viscosidade cisalhante de um gás de óxido nítrico, sugerindo ser esta, uma propriedade para gases paramagnéticos. Este fenômeno ficou conhecido como efeito Senftleben. As principais conclusões sobre as primeiras pesquisas realizadas, são as seguintes (Beenakker, 1974; Fernandes, 1996): (i) Sob a influência de um campo magnético constante, os coeficientes de condutividade térmica e viscosidade cisalhante de gases paramagnéticos apresentam pequena diminuição, de 0.5% à 1%. (ii) Numa temperatura constante, os efeitos do campo magnético \mathbf{H} dependem somente do parâmetro \mathbf{H}/p , sendo p a pressão do gás. (iii) O efeito não pode ser explicado em termos de alinhamentos das moléculas com o campo. Nas condições experimentais empregadas, a energia magnética para uma molécula, μB ($\mu = g_{rot} \mu_N$, sendo B a indução magnética) é muito menor do que a energia de agitação térmica molecular kT . (iv) Em misturas com gases não-paramagnéticos o efeito é proporcional à concentração.

Interpretações sobre o efeito Senftleben foram apresentadas por Gorter em 1938 e por Zernike e van Lier em 1939 (Beenakker, 1974; Fernandes, 1996). Sob a influência do campo magnético \mathbf{H} as moléculas do gás interagem, de modo que o eixo da molécula precessiona em torno da direção de \mathbf{H} com a frequência de Larmor ω_L . Como a seção transversal de choque de uma molécula não-esférica depende da sua orientação no espaço, resulta uma seção transversal que varia periodicamente. Como os coeficientes de transporte do gás dependem da seção de choque da molécula, estas dependerão indiretamente do campo magnético. O efeito molecular do campo magnético resulta de uma competição entre o período de precessão ($2\pi / \omega_L$) e o tempo médio

entre duas colisões sucessivas (\bar{t}). Quando $\omega_L \bar{t} \ll 1$ o efeito do campo magnético é pequeno porque a seção de choque da molécula é pouco alterada entre colisões consecutivas. Para valores $\omega_L \bar{t} > 1$ a molécula precessiona várias vezes entre colisões consecutivas, fazendo com que tanto a seção de choque quanto a orientação da velocidade de rotação molecular variem significativamente.

Para uma dada temperatura o tempo médio entre colisões é inversamente proporcional a pressão p . Portanto, o efeito de um campo magnético sobre um gás poliatômico paramagnético depende da relação H/p . A saturação do efeito é alcançada para grandes valores de H/p , quando $\omega_L \bar{t} \gg 1$. A precessão molecular ocasiona um aumento da seção de choque efetiva da molécula; como os coeficientes de transporte são inversamente proporcionais aos valores médios das seções de choque, resulta numa redução dos valores dos coeficientes de transporte ($\sim 1\%$).

Por um longo período de tempo o efeito do campo magnético foi considerado como uma propriedade exclusiva de gases paramagnéticos. Beenakker e outros (1962) mostraram que esta limitação não é verdadeira e que os efeitos causados por campo magnético são propriedades gerais para moléculas que possuem movimento de rotação. Estas idéias foram confirmadas através da realização de medidas sobre o efeito de campos magnéticos na viscosidade do nitrogênio e monóxido de carbono. Este efeito ficou conhecido como efeito Senftleben-Beenakker.

Um gás poliatômico submetido a um campo magnético torna-se anisotrópico. O vetor fluxo de calor tem a seguinte forma:

$$q_i = -\lambda_{ij} \frac{\partial T}{\partial x_j}, \quad (1.7)$$

sendo λ_{ij} o tensor condutividade térmica que possui 3 componentes independentes (coeficiente de condutividade térmica paralelo λ_{par} , perpendicular λ_{per} , e transversal λ_{tr} , ao campo magnético). O tensor pressão é definido por:

$$p_{ij} = (p - \eta \frac{\partial v_r}{\partial x_r}) \delta_{ij} - 2\mu_{\langle ij \rangle \langle kl \rangle} \frac{\partial v_{\langle k}}{\partial x_{l \rangle}}, \quad (1.8)$$

sendo η o coeficiente de viscosidade volumétrica, $\mu_{\langle ij \rangle \langle kl \rangle}$ o tensor viscosidade de cisalhamento, de quarta ordem e sem traço (nos 2 primeiros e nos 2 últimos índices), representa 5 coeficientes escalares independentes.

Fernandes (1996) usando o método combinado de Chapman-Enskog e Grad apresentou uma forma sistemática para obter os coeficientes de condutividade térmica e de viscosidade para gases poliatômicos sujeitos a influência de campos magnéticos. O problema da determinação do termo de

colisão da equação de Boltzmann foi solucionado adotando-se um modelo de representação das moléculas por esferas perfeitamente rígidas elásticas e rugosas (modelo de Bryan). Na descrição do estado macroscópico do gás foram empregados quarenta campos básicos escalares. Foram determinadas expressões para os coeficientes de transporte em função de parâmetros moleculares e da razão H/p .

Investigações teóricas e experimentais sobre a interação entre moléculas poliatômicas e superfícies usando o efeito termomagnético em gases de Knudsen foram desenvolvidas e divulgadas por: Borman e outros (1973, 1973a); Borman, Laz'ko e Nikolaev (1973, 1974); Borman, Nikolaev e Ryabov (1975); Krylov e outros (1975); Knaap e Kuscer (1980); Borman e outros (1983); e Hermans (1984). Estes trabalhos foram realizados analisando-se o fluxo de calor num gás de Knudsen poliatômico submetido a um campo magnético externo, e confinado entre 2 placas paralelas com temperaturas diferentes. Nas análises realizadas investigou-se a variação do fluxo de calor perpendicular as placas em função do campo magnético aplicado:

$$\Delta Q(\mathbf{B}) = Q(\mathbf{B}) - Q(0), \quad (1.9)$$

sendo \mathbf{B} o vetor indução magnética.

Baseando-se nos fundamentos da teoria cinética dos gases, Borman e outros (1983), demonstraram que a variação do fluxo de calor $\Delta Q(\mathbf{B})$, no caso de gases formados por moléculas não-esféricas, pode ser expressa como uma combinação linear das seguintes funções:

$$I_{jl} = \int_0^\infty x^l \exp(-x^2) \cos(j \frac{\omega_B t_l}{x}) dx, \quad (1.10)$$

sendo que ω_B e t_l , encontram-se definidos em (1.1) e (1.4), respectivamente.

Nos casos em que o campo magnético externo é aplicado paralelamente as placas ($\mathbf{B} = B\hat{x}$), os seguintes modelos foram propostos por Borman e outros (1983):

$$\Delta Q(B\hat{x}) = K[b_3(I_{01} - \frac{I_{11}}{2} - \frac{I_{21}}{2})(I_{01} - I_{21}) + b_4(I_{01} - I_{11})], \quad (1.11)$$

$$\Delta Q(B\hat{x}) = K[(1 + b_8)(I_{01} - I_{11}) + b_9(I_{01} - I_{21})], \quad (1.12)$$

$$\Delta Q(B\hat{x}) = K[(1 + b_6)(I_{01} - I_{11}) + b_7(I_{01} - \frac{I_{11}}{2} - \frac{I_{21}}{2})], \quad (1.13)$$

$$\Delta Q(B\hat{x}) = K[(I_{03} - I_{23}) + (I_{01} - \frac{I_{11}}{2} - \frac{I_{21}}{2}) + b_1(I_{01} - I_{11})], \quad (1.14)$$

sendo que: $K \sim \varepsilon^2$, onde o parâmetro ε representa um grau de não-esfericidade das moléculas. A partir de estimativas experimentais concluiu-se que:

$$\varepsilon^2 \sim \frac{\Delta Q(B)}{Q(B)} \approx 10^{-3} \text{ a } 10^{-2}. \quad (1.15)$$

Quando o campo magnético externo é aplicado perpendicularmente as placas ($B = B\hat{z}$), os seguintes modelos foram propostos por Borman e outros (1983):

$$\Delta Q(B\hat{z}) = Kb_5(I_{01} - I_{11}), \quad (1.16)$$

$$\Delta Q(B\hat{z}) = Kb_2(I_{01} - I_{11}). \quad (1.17)$$

Os parâmetros b_1, \dots, b_8 , que aparecem nas equações (1.11) a (1.14), (1.16) e (1.17), estão relacionados com outros parâmetros que foram estimados experimentalmente e encontram-se tabelados em função do sistema gás-superfície investigado. Borman e outros (1983) obtiveram resultados experimentais e teóricos para sistemas constituídos pelos gases de hidrogênio e monóxido de carbono e com as superfícies das placas revestidas com ouro e platina. Em outros trabalhos publicados por Borman, Laz'ko e Nikolaev (1973, 1974), são apresentados resultados experimentais que foram obtidos para os gases H_2 , CO_2 , NF_3 e SF_6 , com as placas do sistema revestidas com ouro.

O fluxo de calor analisado no sistema descrito anteriormente é um exemplo de fenômeno em ocorre um efeito cruzado (Horne e outros, 1988). Em situações fora do equilíbrio a interação molécula-superfície de um gás de Knudsen poliatômico pode produzir a polarização da quantidade de movimento angular. Num campo magnético externo, a precessão de Larmor pode ser a causa desta polarização e afetar o processo de transporte. Os autores observaram que o campo magnético induzido modifica o fluxo de calor e o fluxo de partículas, e também que o campo magnético provoca um efeito cruzado entre o fluxo de calor e o fluxo de partículas. Para um gás de Knudsen entre duas placas paralelas, os fenômenos de transporte podem ser caracterizados pelos coeficientes $L_{ik}^{\alpha\beta}$, os quais podem ser expressos como elementos de uma matriz de um espaço de Hilbert com um fluxo Maxwelliano ponderado por produtos internos. Na presença de um campo magnético externo B os coeficientes são definidos por:

$$L_{ik}^{\alpha\beta}(B) = 2 \{ Q_i^\alpha \cdot [(1 + \hat{P}\hat{R}\hat{D})^{-1} - \frac{1}{2}] Q_k^\beta \}, \quad (1.18)$$

sendo que: os índices superiores α e β identificam a quantidade transportada e o tipo de força termodinâmica (E para a energia e diferença de temperatura, e v para o fluxo de partículas e gradiente de pressão); os índices inferiores identificam as direções dos fluxos e das forças ($i, k = x, y, z$); \hat{R} é um operador que inverte o sinal da quantidade de movimento angular; \hat{D} é um operador que leva em consideração a precessão das moléculas no campo magnético; $Q_i^\alpha(v, J)$ são as quantidades transportadas (energia ou quantidade de movimento) adimensionais. Horne e outros (1988) consideraram somente $Q_x^v = v_x / v_z$, $Q_y^v = v_y / v_z$ e $Q_z^E = E - 3$, com o eixo z considerado como normal a superfície.

1.2.6. Torque Termomagnético em Gases Poliatômicos

Scott, Sturmer e Williamson (1967) realizaram experimentos com os gases relacionados na tabela 1.1. O pêndulo usado para medição dos torques foi projetado para experimentos do efeito Einstein-de Haas. A amostra ferromagnética foi substituída por um cilindro sólido metálico, com 1.9 cm de diâmetro e 20 cm de comprimento. A chaminé de vácuo consistia de um cilindro de vidro com 7.6 cm de diâmetro. Um resumo com torques característicos para vários gases submetidos a pressão de 6.666 Pa (0.05 torr) são apresentados na tabela 1.1. Destas investigações experimentais foram identificadas as seguintes possíveis causas para o aparecimento do torque: alterações magneticamente induzidas no processo de colisão gás-superfície; e alterações na distribuição da quantidade de movimento associada ao conjunto total das moléculas do gás. Com as pesquisas realizadas concluiu-se que um desvio na isotropia de 10^{-6} no processo de espalhamento superficial pode causar o aparecimento de torques com magnitudes que podem ser detectadas.

**Tabela 1.1. Resumo de características do torque para pressão de 0.05 torr (6.666 Pa).
Scott, Sturmer e Williamson (1967).**

Gás	Campo magnético necessário para obter o máximo torque		Máximo Torque (dyn.cm)
	(Oe)	(A/m)	
Oxigênio	3.5	278	6.5
Óxido nítrico	0.8	64	7.0
Nitrogênio	90.	7160	22.
Monóxido de carbono	120.	9550	24.
Óxido nitroso	>200.	>15900	22.
Dióxido de carbono	>200.	>15900	
Metano	150.	11900	-5.

Etano	>200.	>15900
Propano	>200.	>15900
Butano	>200.	>15900
Isobutano	>200.	>15900
Hélio, Argônio, Xenônio,	Estes gases não apresentaram um torque mensurável (0.00002 dyn.cm) na região pressão-campo magnético investigada.	
Hidrogênio, Vapor de água,		
Amônia, Acetileno e		
Tetracloroeto de carbono		

 Obs.: Temperatura do cilindro 323 K e temperatura da chaminé de vácuo 293 K.

Weinstein e Keeney (1969) realizaram investigações instalando barreiras para impedir possíveis rotações do corpo do gás (oxigênio). Com os experimentos realizados concluiu-se que as rotações induzidas no gás contribuem para o efeito no torque termomagnético. Os autores também concluíram que o torque não depende do material do detector.

Smith e Scott (1969) realizaram experimentos para identificar a importância da colisão entre as moléculas e do processo de precessão das moléculas, considerados como causadores do torque termomagnético. Os experimentos foram realizados adicionando-se ao campo magnético permanente \mathbf{H} , um campo de modulação $h_m \cos(2\pi \nu t)$, aplicado colinearmente com \mathbf{H} . Foram medidos os valores de $\tau(\nu) - \tau$, que representam as mudanças no torque com a aplicação do campo de modulação. Os experimentos foram divididos em 2 classes. Na primeira classe foi considerado $\alpha = H / H_0 \approx 0.5$, sendo H_0 o campo magnético referente ao máximo torque, e $\beta = h_m / H \approx 1$. Na segunda classe de experimentos foram considerados α na faixa de 2 à 8. Os experimentos da primeira classe foram usados para análise do processo de colisão e os da segunda classe foram usados para verificar a sensibilidade do processo de precessão.

Em relação ao valor do máximo torque, as principais conclusões foram as seguintes: (i) O campo magnético H_0 correspondente ao máximo torque depende linearmente da pressão: $H_0 = b(p + a)$. Na tabela 1.2 apresentam-se os parâmetros (a, b) determinados para os gases NO, O₂, HD e N₂. Com o método experimental desenvolvido foi possível determinar o sinal e a ordem de magnitude do fator g rotacional para várias moléculas. (ii) A frequência de colisão é aproximadamente igual a 10 vezes a frequência de precessão. Em média a molécula precessiona 1/10 da revolução entre colisões. (iii) Em regime de altas pressões as moléculas colidem um grande número de vezes antes de atingirem as paredes do cilindro. Sendo necessário um grande número de colisões moleculares para criar a quantidade de movimento necessária para produzir o torque. (iv) Em regime de baixas pressões as considerações anteriores são verdadeiras, mas a frequência de colisão pode ser determinada em função das dimensões do equipamento. Somente as moléculas que atingem um número mínimo de colisões podem contribuir para o torque.

Tabela 1.2. Parâmetros que definem a dependência do campo H_0 em função da pressão.
Smith e Scott (1969).

Gás	b (Oe/torr)	a (torr)	g_{rot} (μ_N)
Óxido nítrico	12.1	0.0046	-69
Oxigênio	58	0.0068	-11
Deutériido de hidrogênio	86	0.047	+14
Nítrogênio	1750	0.005	-0.49

Scott, Sturner e Larchez (1970), realizando experimentos com nitrogênio, oxigênio, óxido nítrico e metano, para uma variedade de pressões entre 0.025 torr e 0.500 torr, investigaram a existência de um fluxo circunferencial no espaço angular entre as superfícies cilíndricas interna e externa. O fluxo pode ser resultado da influência do campo magnético nas colisões intermoleculares no volume do gás. O torque aparece na cilindro aquecido por ser afetado pelo movimento das moléculas que estão numa distância menor do que 10 vezes o livre caminho médio da superfície do cilindro. O campo magnético tem influência nas colisões entre as moléculas livres do gás, com as moléculas da mesma espécie que foram absorvidas pela superfície do cilindro. Este efeito superficial provavelmente é predominante nos casos de pressões muito baixas. Experimentos com pêndulo oco indicaram que a direção da força depende não somente da direção do gradiente de temperatura mas também da direção, se é para dentro ou para fora da superfície.

Williamson e Roy (1970) realizaram experimentos com equipamentos com diferentes dimensões. As principais conclusões são as seguintes: (i) o torque apresenta um valor máximo dependente do campo magnético e da pressão e está relacionado com o efeito Senftleben em gases diluídos; (ii) a direção do torque é independente da pressão ($0.001 < p < 4$ torr) e das dimensões do equipamento; (iii) a forma da função do torque máximo $\tau(H)$ é a mesma para os gases hidrogênio, monóxido de carbono e metano, e é independente da pressão e das dimensões do aparelho para $R_o / R_i \geq 1.3$ (R_o e R_i , são os raios dos cilindros externo e interno, respectivamente); (iv) a expressão matemática para o torque tem semelhança com a condutividade térmica transversal e pode ser prevista pela teoria do efeito de volume de Levi e Beenakker; (v) a expressão matemática do torque para o oxigênio depende da pressão e pode ser representada precisamente como a soma de 2 componentes com máximos relacionados aos números quânticos rotacionais; (vi) para o oxigênio a posição de H/p em que ocorre o máximo torque é independente das dimensões do equipamento para $p > 0.05$ torr; (vii) o valor do torque varia segundo $1/[p \ln(R_o / R_i)]$ para $p > 1.0$ torr, de acordo com as teorias do efeito de superfície e volume; (viii) o torque varia segundo $p^{3/2}$ para $p < 0.01$ torr; (ix) a medida $p\tau$ para o nitrogênio, para pressões acima de 1.0 torr, ajusta-se com a teoria do efeito de volume para $R_o / R_i = 18$, porém ajusta-se em 25% com a teoria quando R_o / R_i decresce para 1.07 e $R_o - R_i$ para 1.5 mm; (x) quando $R_o - R_i = 1.5$ mm, para toda a curva do torque do deutériido de

hidrogênio, a direção é revertida; e (xi) quando $R_o - R_i = 1.5$ mm, para o torque no oxigênio e óxido nítrico, quando o campo magnético é maior que 10 vezes o campo em que ocorre o máximo torque, a direção é revertida.

De investigações sistemáticas realizadas por vários autores (Beenakker, 1974), as seguintes conclusões podem ser obtidas: (i) a função $\tau(H)$ para uma pressão p constante é aproximadamente definida por $H / (1 + aH^2)$; (ii) o torque é uma função ímpar em relação à direção da diferença de temperatura e do campo magnético, e depende do sinal do fator g rotacional do gás; (iii) o torque desaparece com a diminuição da pressão, mas o comportamento em função de p é bastante complicado; e (iv) a magnitude do torque é de muitas vezes maior que a quantidade de movimento angular contida nas moléculas que colidem com a superfície.

Estudos realizados por Levi e Beenakker (1967) e Waldmann (1967) mostraram que o efeito Scott pode ser explicado em termos da combinação de uma contribuição de volume e de uma contribuição de camada limite. Na sequência estas contribuições são descritas:

(i) Contribuição de volume

Na geometria cilíndrica associada com o torque termomagnético, o campo de temperatura é tal que $\nabla T \neq 0$. No regime de Burnett o campo de temperatura pode causar uma tensão e o torque pode ser explicado em termos de coeficientes de Burnett (Levi, McCourt e Hadju, 1969; Levi, McCourt e Beenakker, 1969). No arranjo de Scott, o campo magnético axial produz uma componente de tensão transversal (McCourt e outros, 1991):

$$\sigma_{R\theta} = -nm \langle (\mathbf{c} - \mathbf{v})_R (\mathbf{c} - \mathbf{v})_\theta \rangle_{ne}, \quad (1.19)$$

sendo R e θ coordenadas polares no plano perpendicular ao eixo do cilindro, n a densidade do número de moléculas, m a massa molecular, \mathbf{c} a velocidade molecular, \mathbf{v} a velocidade molecular média, e $\langle \cdot \rangle_{ne}$ representa uma média determinada em condições fora de equilíbrio.

O campo de tensão causa um torque no cilindro interno, que é definido por:

$$\tau = -2\pi R_i^2 L \sigma_{R\theta}(R_i), \quad (1.20)$$

sendo L a altura do cilindro interno.

O campo de temperatura é determinado por:

$$T(R) = T(R_i) - \frac{\Delta T}{\ln(R_o / R_i)} \ln(R / R_i). \quad (1.21)$$

A seguinte expressão foi proposta para determinar o torque:

$$\frac{p\tau}{\Delta T} = \frac{8\pi L}{5 \ln(R_o / R_i)} \lambda \mu \left[-C_1 \frac{\xi_{12} / 2}{1 + \xi_{12}^2} - C_2 \frac{2\xi_{12}}{1 + 4\xi_{12}^2} + C_3 \frac{2\xi_{02}}{1 + 4\xi_{02}^2} \right], \quad (1.22)$$

sendo: λ o coeficiente de condutividade térmica translacional; μ o coeficiente de viscosidade de cisalhamento; C_1 , C_2 e C_3 são coeficientes determinados através de complicadas expressões definidas em função de seções transversais efetivas; e ξ_{02} e ξ_{12} são quantidades escalares equivalentes a razões entre a frequência de Larmor e frequências de colisões.

(ii) Contribuição da camada limite

Vários experimentos foram realizados para verificar se o gás num espaço anular encontra-se em movimento (Weinstein e Keeney, 1969), e como um decréscimo no torque foi observado, este fato sugeriu a existência de movimento do gás. Levi e Beenakker (1967) e Waldmann (1967) mostraram que este fluxo pode ser originado por um efeito de camada limite. Para uma superfície plana e um campo magnético transversal (na direção x) existe a seguinte relação entre o fluxo de partículas com a diferença de temperatura (McCourt e Outros, 1991):

$$\bar{v}_y = -\bar{L}_{yz}^{vE} \frac{\Delta T}{bT}, \quad (1.23)$$

sendo b o parâmetro de impacto, e \bar{L}_{yz}^{vE} um coeficiente de fluxo relacionado com um fenômeno cruzado induzido por um gradiente de pressão na direção x e fluxo de calor induzido por uma diferença de temperatura na direção z . Num gás com gradiente de temperatura paralelo a superfície, pode resultar num arrastamento térmico, com o volume de gás tendendo a se mover ao longo da superfície na direção oposta ao fluxo de calor (\mathbf{q}^t) com a seguinte velocidade:

$$\mathbf{v} = \zeta^{cE} \bar{c} \nabla T / T = -A \mathbf{q}^t / p, \quad (1.24)$$

sendo ζ^{cE} um coeficiente de deslizamento, \bar{c} a velocidade térmica molecular média, e $A \approx 1/5$.

No arranjo de Scott a combinação do campo magnético axial e do gradiente de temperatura radial aumenta o fluxo de calor azimuthal que simula a condição de arrastamento térmico induzido. Também pode-se esperar que este fluxo de calor possa atuar como uma fonte para o arrastamento

térmico. Quando considera-se somente a parte translacional do fluxo transversal de calor ($q_{trans.}^t$) resulta:

$$v = -Aq_{trans.}^t / p. \quad (1.25)$$

O valor de ∇T para o cilindro interno e externo são diferentes, $\nabla T \propto 1/R$ e conseqüentemente, as velocidades de arraste interno e externo são diferentes, resultando como no caso de um escoamento de Couette com $v_\theta \propto 1/R$. Este padrão de escoamento promove um fluxo de quantidade de movimento entre o cilindro interno e externo, contribuindo para o torque com a seguinte tensão (McCourt e outros, 1991):

$$\sigma_{R\theta} = \frac{2\mu v_\theta}{R}, \quad (1.26)$$

sendo μ o coeficiente de viscosidade de cisalhamento. O valor máximo da parcela do torque causado pelo arrastamento térmico é geralmente da ordem de 10% à 20% da contribuição de volume, e atua na direção oposta.

Hsu e Snider (1971) usando o método dos momentos para solucionar as equações de Boltzmann para um gás composto por moléculas diatômicas, num campo magnético externo e com geometria cilíndrica, analisaram a influência das condições de contorno no torque termomagnético. Os autores constataram que a geometria é muito importante para todas as pressões enquanto que a forma específica das condições de contorno pode ser dominante para baixas pressões. Na região do contínuo, os autores concluíram que, o torque apresenta um aspecto semelhante ao explicado pelo efeito Burnett, sendo inversamente proporcional a pressão. Para baixas pressões, o efeito de Knudsen na distribuição de temperatura, resulta como a principal contribuição para a dependência da pressão. A seguinte expressão foi proposta para determinar o torque:

$$\begin{aligned} \frac{p\tau}{\Delta T} = \frac{8\pi L}{5 \ln(R_o / R_i)} \lambda \mu [\gamma_A \beta_A \left(\frac{\xi/2}{1+\xi^2} + \frac{2\xi}{1+4\xi^2} \right) + \\ \gamma_p \frac{2\zeta}{1+4\zeta^2} + \gamma_L \frac{\xi_1}{1+\xi_1^2}], \end{aligned} \quad (1.27)$$

sendo: λ o coeficiente de condutividade térmica translacional; μ o coeficiente de viscosidade de cisalhamento; γ_A , γ_p , γ_L e β_A são coeficientes determinados em função de parâmetros tabelados para o gás analisado; e ξ , ξ_1 e ζ são quantidades escalares equivalentes a razões entre a frequência de Larmor e frequências de colisões, obtidas pelas expressões:

$$\xi = \gamma H / R_{99}, \quad \xi_1 = \gamma H / R_{77}, \quad \zeta = \gamma H / R_{88}, \quad (1.28)$$

onde γ é a razão giromagnética das moléculas do gás, e R_{77} , R_{88} e R_{99} são parâmetros que caracterizam as frequências de colisões.

Cercignani e Lampis (1986) analisaram o efeito Scott do ponto de vista da teoria cinética dos gases, onde concluíram que: (i) o resultado obtido por Levi, McCourt e Beenakker (1969), que explica a contribuição de volume, resumido na expressão (1.22), é correta; (ii) a fórmula proposta por Hsu e Snider (1971), apresentada em (1.27), não é correta; e (iii) o fluxo de calor tangencial pode ser usado para estimar a dimensão da influência do arrastamento térmico.

Sharipov (1999) determinou as relações de reciprocidade de Onsager-Casimir para um processo diretamente relacionado com o torque termomagnético (efeito girotérmico) em gases poliatômicos. Considerando um gás poliatômico confinado entre dois cilindros na presença de um campo magnético \mathbf{H} , num estado fracamente fora de equilíbrio, causado pelas seguintes perturbações: (i) a temperatura T_i da superfície do cilindro interno difere ligeiramente da temperatura de equilíbrio T_o (igual a temperatura do cilindro externo): $|T_i - T_o|/T_o \ll 1$; (ii) o cilindro externo encontra-se parado, enquanto que o cilindro interno movimenta-se com pequena velocidade superficial (u_i): $(m/2kT_o)^{1/2}/u_i \ll 1$. Para realizar esta análise o torque (τ) atuando no cilindro interno e o fluxo de calor (Q) total do cilindro interno para o cilindro externo, foram representados pelas seguintes relações lineares:

$$\tau = \tau_u X_u + \tau_T X_T, \quad (1.29)$$

$$Q = Q_u X_u + Q_T X_T,$$

sendo τ_u , τ_T , Q_u e Q_T coeficientes cinéticos que dependem do campo \mathbf{H} , e X_u e X_T são forças termodinâmicas:

$$\begin{aligned} X_u &= \left(\frac{m}{2kT_o}\right)^{1/2} u_i, \\ X_T &= \frac{T_i - T_o}{T_o}. \end{aligned} \quad (1.30)$$

Da relação de reciprocidade de Onsager-Casimir, Sharipov (1999) obteve a expressão de acoplamento do efeito cruzado entre os coeficientes cinéticos τ_T e Q_u :

$$\tau_T(\mathbf{H}) = R_i \left(\frac{m}{2kT_o}\right)^{1/2} Q_u(-\mathbf{H}). \quad (1.31)$$

Sharipov (1999) concluiu que: (i) o fluxo de calor entre dois cilindros confinando um gás poliatômico na presença de um campo magnético existe se um dos cilindros possui movimento de rotação; (ii) o sinal do fluxo de calor depende da direção do campo magnético; e (iii) que do ponto de vista da termodinâmica dos processos fora de equilíbrio o efeito girotérmico pode ser classificado como um efeito cruzado.

1.3. Escopo do Estudo

Esta tese é dividida em 6 capítulos e 7 apêndices, sendo esta introdução o capítulo número 1. No primeiro capítulo foi incluída a revisão bibliográfica, enfocando o que encontra-se na literatura sobre: (i) simulação Monte Carlo de gases poliatômicos; (ii) interação de gases com superfícies sólidas; (iii) fluxo de massa de gases no regime de Knudsen sob o efeito de campos magnéticos; (iv) fluxo de calor de gases no regime de Knudsen sob o efeito de campos magnéticos; e (v) torque termomagnético em gases poliatômicos.

No capítulo 2 apresentam-se as técnicas e algoritmos que serão usados para atender os propósitos desta tese usando-se simulações realizadas com o método de Monte Carlo. A validação dos algoritmos e técnicas é demonstrada através da realização de análises comparativas entre as soluções de problemas que podem ser resolvidos exatamente e por meio de simulações com o método de Monte Carlo. Neste capítulo descreve-se o método DSMC para o estudo de gases poliatômicos. Propõe-se um método para determinação dos estimadores média e variância, assintóticos ao estado estacionário de processos estocásticos. São descritos também, alguns dos procedimentos conceituais (importância amostral, variáveis correlacionadas e métodos de amostragem) usados para reduzir a variância dos estimadores determinados pelo método de Monte Carlo.

No capítulo 3 apresenta-se um resumo do estudo realizado sobre os conceitos e modelos matemáticos usados para simular as interações de gases com superfícies sólidas. O objetivo principal do capítulo consiste em descrever o modelo selecionado para realizar as simulações com o método de Monte Carlo para atender os propósitos desta tese. O modelo matemático selecionado possibilita a representação dos aspectos dinâmicos da interação entre moléculas e superfícies, que são necessárias para reproduzir as mudanças que ocorrem na quantidade de movimento tangencial de moléculas, quando aplicado para simular gases poliatômicos com movimento de rotação. A sensibilidade dos 4 parâmetros livres na caracterização do fenômeno da polarização da quantidade

de movimento angular molecular é demonstrada através de resultados obtidos através de simulações realizadas com o método de Monte Carlo.

No capítulo 4 são descritos os métodos e procedimentos usados para investigar os fenômenos de transporte em gases poliatômicos no regime de Knudsen sob o efeito de campos magnéticos externos. Os resultados apresentados neste capítulo são estimados por um método de Monte Carlo proposto especialmente para atingir os propósitos deste capítulo. São solucionados 2 problemas que apresentam os seguintes objetivos: (i) determinar a relação entre a variação do fluxo de massa, num canal capilar, em função do campo magnético externo; e (ii) determinar a relação entre a variação do fluxo calor, para gases confinados entre 2 placas paralelas com temperaturas diferentes, em função do campo magnético externo. Os resultados obtidos com o método de Monte Carlo são comparados com resultados experimentais, que encontram-se disponíveis na literatura.

No capítulo 5 descreve-se o método DSMC organizado para simular o efeito Scott. Os resultados obtidos, para o campo do tensor tensão para o efeito Scott, através do método DSMC são comparados com resultados experimentais, que encontram-se disponíveis na literatura.

No capítulo 6 apresentam-se as principais conclusões e recomendações para a realização de estudos futuros.

Apresentam-se também 7 apêndices que contém detalhes das derivações de modelos, métodos e algoritmos, e resultados de análises numéricas, que são usados para complementar os assuntos descritos nos 6 capítulos da tese. Os seguintes assuntos são enfocados em cada um dos apêndices: (A) métodos de geração de variáveis aleatórias; (B) listagem dos algoritmos desenvolvidos em Fortran para geração de variáveis aleatórias; (C) reflexão especular de moléculas lineares e esféricas em superfícies planas; (D) precessão de corpos eletricamente carregados em campos magnéticos externos; (E) distribuição de Lord multivariada; (F) algoritmo genético; e (G) análise estatística dos resultados das simulações do fluxo de massa do N_2/Au .

Capítulo 2

Simulação pelo Método de Monte Carlo

2.1. Introdução

Neste capítulo apresentam-se as técnicas e algoritmos que serão usados para atender os propósitos desta tese usando-se simulações realizadas com o método de Monte Carlo. A validação, dos algoritmos e técnicas é demonstrada através da realização de análises comparativas entre as soluções de alguns problemas. Foram selecionados problemas que podem ser resolvidos exatamente e por meio de simulações realizadas com o método de Monte Carlo.

Descreve-se o método de simulação direta aplicado ao estudo dos gases poliatômicos. Propõem-se um método para determinação dos estimadores, média e variância, assintóticos ao estado estacionário de processos estocásticos. São descritos alguns dos procedimentos conceituais (importância amostral, variáveis correlacionadas e métodos de amostragem) usados para reduzir a variância dos estimadores determinados pelo método de Monte Carlo.

2.2. Simulação Direta

A forma mais utilizada do método de Monte Carlo para análise de problemas de mecânica estatística fora de equilíbrio é realizada através de simulação direta (DSMC - *Direct Simulation Monte Carlo*). A simulação direta de problemas probabilísticos é a forma mais simples do uso do método de Monte Carlo. Possui pouco interesse teórico devido a sua simplicidade, mas continua sendo uma das principais formas práticas de simulação, permitindo solucionar vários problemas de pesquisa operacional. O método de simulação direta é caracterizado por ser facilmente projetado e por possuir uma estrutura que geralmente considera um grande número de apropriados detalhes microscópicos do sistema dinâmico analisado. Este método tem grande aplicabilidade para realizar comprovações quantitativas de teorias matemáticas qualitativas usadas na solução de problemas físicos (Hammersley e Handscomb, 1979).

O método de Monte Carlo de simulação direta (DSMC) tem sido extensivamente usado no estudo do movimento de gases rarefeitos desde o início dos anos 60 (Bird, 1970). Desde então, centenas de trabalhos foram publicados, apresentando soluções obtidas com o método DSMC para os mais diversos problemas de dinâmica molecular de gases (Coron, 1992). O uso do método DSMC é similar ao método de dinâmica molecular no cálculo de trajetórias de um grande número de

partículas, estimando-se as quantidades macroscópicas das propriedades das partículas por amostragem, tendo a vantagem de ser mais eficiente computacionalmente. O método DSMC difere do procedimento de dinâmica molecular na forma em que as interações entre as partículas são tratadas. O local e o instante de ocorrência das colisões não são lentamente determinadas pela comparação da trajetória de todas as partículas, mas usando-se considerações estatísticas (Meiburg, 1986).

2.2.1. Introdução ao Estudo dos Gases Poliatômicos com o Método DSMC

O estado de um gás poliatômico é caracterizado pela função de distribuição $f(\mathbf{x}, \mathbf{c}, \mathbf{A}, t)$, sendo \mathbf{x} a posição da molécula, \mathbf{c} a velocidade linear, \mathbf{A} representa um conjunto de variáveis especificando a orientação, rotação, estado de vibração da molécula, etc., no instante de tempo t . Sendo que $f(\mathbf{x}, \mathbf{c}, \mathbf{A}, t) d\mathbf{x} d\mathbf{c} d\mathbf{A}$ representa o número médio de moléculas no elemento de volume entre \mathbf{x} e $\mathbf{x}+d\mathbf{x}$, com velocidades lineares entre \mathbf{c} e $\mathbf{c}+d\mathbf{c}$, e com conjunto de variáveis no intervalo entre \mathbf{A} e $\mathbf{A}+d\mathbf{A}$, no instante t . A função de distribuição $f(\mathbf{x}, \mathbf{c}, \mathbf{A}, t)$ é governada pela equação de Boltzmann.

A equação CKM (Curtiss-Kagan-Maksimov) formulada para moléculas lineares com movimento de rotação é caracterizada pela função de distribuição $f(\mathbf{x}, \mathbf{c}, \mathbf{w}, \phi_M, t)$, onde neste caso $\mathbf{A} = (\mathbf{w}, \phi_M)$, sendo \mathbf{w} o vetor velocidade angular definido pelas coordenadas esféricas (w, θ_J, ϕ_J) , $w=J/I$ é o módulo da velocidade angular, J é o módulo da quantidade de movimento angular, I é o momento de inércia da molécula linear e ϕ_M a posição da molécula em relação ao plano perpendicular ao vetor \mathbf{J} (ver ilustração na figura 2.1). McCourt e outros (1990), demonstraram que a função de distribuição independe de ϕ_M , portanto $f(\mathbf{x}, \mathbf{c}, \mathbf{w}, \phi_M, t) \equiv f(\mathbf{x}, \mathbf{c}, \mathbf{w}, t)$. Quando o movimento do gás é estacionário a variável t pode ser omitida.

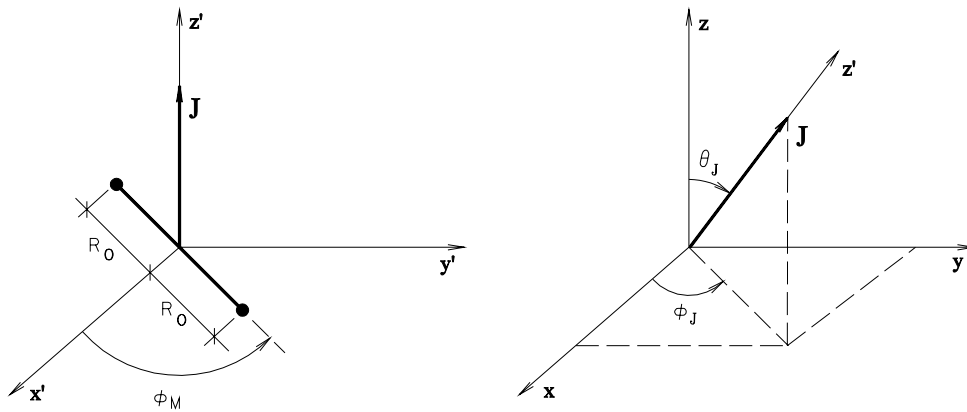


Figura 2.1. Ângulos especificando a orientação de uma molécula linear e para representar o vetor quantidade de movimento angular (\mathbf{J}).

Para gases poliatômicos $f(\mathbf{x}, \mathbf{c}, \mathbf{w}, t)$ obedece a seguinte equação de Boltzmann (Fernandes, 1996):

$$\frac{\partial f}{\partial t} + c_i \frac{\partial f}{\partial x_i} + F_i \frac{\partial f}{\partial c_i} + \frac{\tau_i}{I} \frac{\partial f}{\partial w_i} = Q(ff_1), \quad (2.1)$$

sendo que $\mathbf{F}(\mathbf{x}, t)$ representa uma força externa específica que pode alterar as velocidades lineares das moléculas; $\boldsymbol{\tau}(\mathbf{x}, t)$ é o torque sobre uma molécula causado por uma força externa que pode alterar as velocidades angulares das moléculas; e $Q(ff_1)$ é o termo integral de colisão binária, que para gases representados por moléculas esféricas e rugosas, é definido por:

$$Q(ff_1) = \int (f_1^* f^* - f_1 f) d^2(\mathbf{g} \cdot \mathbf{k}) d\mathbf{k} dc_1 d\mathbf{w}_1, \quad (2.2)$$

sendo \mathbf{k} o vetor unitário na direção e sentido da linha que une o centro da molécula representada pelo índice 1 ao centro da molécula sem índice; d é o diâmetro da molécula esférica e rugosa; $\mathbf{g} = \mathbf{c}_1 - \mathbf{c}$ é a velocidade relativa entre a molécula com índice e sem índice; o produto interno $\mathbf{g} \cdot \mathbf{k} = g \cos \theta$; e $d\mathbf{k} = \sin \theta d\theta d\varepsilon$, onde ε e θ são ângulos que surgem na geometria de uma colisão binária. Na equação (2.2) são consideradas as seguintes abreviações:

$$\begin{aligned} f_1^* &\equiv f(\mathbf{x}, \mathbf{c}_1^*, \mathbf{w}_1^*, t), & f^* &\equiv f(\mathbf{x}, \mathbf{c}^*, \mathbf{w}^*, t), \\ f_1 &\equiv f(\mathbf{x}, \mathbf{c}_1, \mathbf{w}_1, t), & f &\equiv f(\mathbf{x}, \mathbf{c}, \mathbf{w}, t), \end{aligned} \quad (2.3)$$

sendo que os asteriscos denotam uma colisão de restituição.

O sistema, formado pela equação de Boltzmann (2.1) e por condições de contorno, para alguns casos particulares, pode ser solucionado analiticamente pelos métodos clássicos de Chapman-Enskog e pelo método de Grad, os quais diferem, fundamentalmente, pelo número de campos básicos empregados (Fernandes, 1996). Muitas vezes, estas soluções dependem do uso de procedimentos numéricos para a produção dos resultados finais. Os métodos de solução de maior interesse prático são numéricos. A maior parte dos métodos numéricos são baseados diretamente na simulação do processo físico do escoamento do gás, não dependendo do modelo matemático. Soluções numéricas diretas para a equação de Boltzmann são determinadas por métodos convencionais de dinâmica dos fluidos computacional (Tiwari e Klar, 1998; Roache, 1998). Para algumas classes de problemas a equação de Boltzmann pode ser aproximada por um conjunto de equações diferenciais parciais acopladas que podem ser solucionadas pelo método das diferenças finitas. A maior desvantagem na aplicação destes métodos encontra-se na necessidade de especificar uma malha limitada no espaço de velocidades, como por exemplo o método das

velocidades discretas (Broadwell, 1964; Sharipov e Subbotin, 1993; Illner e Wagner, 1993; Wagner, 1995; Cumin, 2000). Por este método a equação de Boltzmann é transformada num conjunto de equações diferenciais parciais hiperbólicas não-lineares, e por esta razão não podem ser solucionados pelo método das características (Prado, Kaviski e Cumin, 2006). O número de equações neste conjunto é igual ao número de velocidades discretas, e o termo de colisão envolve um duplo somatório sobre os pontos de velocidade. O esquema numérico de aproximação deve ser de confiança, no sentido de garantir que a solução obtida representa uma aproximação razoável da solução exata do problema matemático. Para tanto é necessário que o esquema utilizado apresente as propriedades de consistência, convergência e estabilidade (Abbott, 1979; Smith, 1985; Kaviski, Cumin e Prado, 2006).

As dificuldades encontradas com os métodos de solução direta da equação de Boltzmann podem ser contornadas com a realização de simulações físicas do sistema considerado. O método de dinâmica molecular (MD) emprega procedimentos determinísticos para simular o movimento molecular, incluindo colisões intermoleculares e interações com os contornos do sistema (Heermann, 1990). A maior dificuldade encontrada com o uso deste método está relacionada com o número de moléculas, que não é um parâmetro livre, para um problema em que o tamanho molecular, a geometria do sistema, e a densidade do gás são fixos (Bird, 1994).

Os métodos de simulação estocásticos em geral são os meios mais utilizados para encontrar soluções para problemas que podem ser representados pela equação de Boltzmann (Ploss, 1987). Os princípios gerais, de qualquer método de simulação, consistem em construir um processo estocástico para um sistema real de N partículas ($N \approx 10^{23}$), por meio de um conjunto de partículas simuladas ($N \approx 10^6$), cuja distribuição no tempo seja comparável com a solução da equação de Boltzmann ($N \rightarrow \infty$).

Considerando-se condições de contorno apropriadas, as soluções numéricas que são determinadas através do método DSMC são obtidas dividindo-se o espaço do sistema analisado num número finito de células, em que partículas simulando as moléculas, são locadas de acordo com as condições iniciais do sistema analisado. As coordenadas da posição, velocidade de translação e energia interna são armazenadas no computador para cada partícula. O número de moléculas reais representada por uma partícula é definido em função do número total de moléculas que faz parte do escoamento e da capacidade de armazenamento do computador. O movimento molecular é simulado sucessivamente em intervalos de tempo incrementais por meio de um esquema de diferenças finitas em que o movimento e as colisões são desacopladas em duas equações diferenciais parciais. Usando-se hipóteses probabilísticas as contribuições colisionais são avaliadas dentro de cada célula separadamente, ignorando-se a distribuição espacial e a presença de outras

células. O processo é complementado simulando-se o movimento, onde as colisões são ignoradas e as partículas se deslocam de acordo com as velocidades instantâneas (Borgnakke e Larsen, 1975).

Wagner (1992) demonstrou por meio de argumentos teóricos que a aplicação do método DSMC para simulação do movimento de gases monatômicos, segundo o algoritmo de Bird, converge para a equação de Boltzmann. Previamente, Bird (1970), tinha mostrado sem uma fundamentação teórica mais acurada, que os resultados obtidos pelo método de simulação constituem uma solução numérica exata da equação de Boltzmann. Bird (1970) concluiu também que os resultados obtidos em simulações pelo método DSMC de gases compostos por moléculas com graus de liberdade internos também são relacionados diretamente com a equação de Boltzmann.

Experiências demonstraram que nos resultados obtidos pelo método DSMC, não são introduzidos efeitos espúrios pelas aproximações computacionais finitas de Δx e Δt (Bird, 1970). Entretanto, o valor adotado para Δt deve ser menor do que o tempo médio entre duas colisões sucessivas e a razão $\Delta x / \Delta t$ deve obedecer a condição de Courant-Friedrichs-Lewy (CFL) para garantir a estabilidade da solução, estabelecendo que a razão $\Delta x / \Delta t$ deve ser maior do que a velocidade de propagação das ondas sonoras (Abbott, 1979; Smith, 1985).

Pelo método DSMC define-se a evolução temporal do seguinte sistema de partículas aleatórias:

$$(\mathbf{x}_i(t), \mathbf{c}_i(t), \mathbf{w}_i(t)), i=1, \dots, n, \mathbf{x} \in G \text{ e } \mathbf{c}, \mathbf{w} \in R^3, \quad (2.4)$$

sendo: n o número de partículas simuladas e G o domínio do espaço simulado em R^3 . Um exemplo de algoritmo que pode ser usado na aplicação do método DSMC é descrito pelos seguintes passos:

(i) No instante inicial t_0 , o sistema $(\mathbf{x}_i(t_0), \mathbf{c}_i(t_0), \mathbf{w}_i(t_0)), i=1, \dots, n$, é definido de acordo com a função de distribuição em equilíbrio:

$$f(\mathbf{x}, \mathbf{c}, \mathbf{w}, t_0) = \left(\frac{\sqrt{mI}}{2\pi kT}\right)^3 \exp\left(-\frac{m/\mathbf{c} - \mathbf{v}^2 + I/\mathbf{w} - \mathbf{s}^2}{2kT}\right) f(\mathbf{x}, t_0), \quad (2.5)$$

sendo \mathbf{v} a velocidade de translação macroscópica do gás, \mathbf{s} a velocidade de spin, e $f(\mathbf{x}, t_0)$ é a função de distribuição uniforme de \mathbf{x} em G .

(ii) A evolução do sistema depende da discretização no tempo t_k , $k=0, 1, \dots$, sendo $t_{k+1} = t_k + \Delta t$ e $\Delta t > 0$. Conhecendo-se o estado do sistema em algum instante t_k , $(\mathbf{x}_i(t_k), \mathbf{c}_i(t_k), \mathbf{w}_i(t_k)), i=1, \dots, n$, a simulação do movimento livre das partículas e a simulação das colisões no intervalo de tempo $(t_k, t_{k+1}]$ são realizadas separadamente. O movimento livre é simulado descartando-se as possíveis

colisões. As colisões são simuladas ignorando-se o movimento livre. A simulação do movimento livre é realizado por meio da transformação:

$$(\mathbf{x}_i^{(k)}, \mathbf{c}_i^{(k)}, \mathbf{w}_i^{(k)}) = \Phi_{\Delta t}[\mathbf{x}_i(t_k), \mathbf{c}_i(t_k), \mathbf{w}_i(t_k)], \quad i=1, \dots, n, \quad (2.6)$$

sendo que $\Phi_{\Delta t}$ depende do domínio G e dos contornos ∂G do sistema.

(iii) O procedimento usado na simulação das colisões depende da divisão do espaço G num número finito de células disjuntas G_l , $l = 1, \dots, l_c$. Em cada célula as colisões das partículas são simuladas desprezando-se as suas posições exatas. Na simulação das colisões as posições das partículas não são alteradas, e não existem interações entre as moléculas localizadas em diferentes células.

Considerando-se apenas uma das células descreve-se o procedimento de colisão de Bird (Wagner, 1992) por meio de um processo contínuo no tempo $z(t)$, $t \geq t_k$. O valor inicial do processo é definido por:

$$z(t_k) = ((\mathbf{x}_i^{(k)}, \mathbf{c}_i^{(k)}, \mathbf{w}_i^{(k)}), i = 1, \dots, n). \quad (2.7)$$

Considera-se n_l como o número de partículas do sistema que estão localizadas na célula G_l . Quando $n_l < 2$ a evolução nesta célula é trivial não existindo colisões, resultando: $z(t) = z(t_k)$, $t \geq t_k$. No caso em que $n_l \geq 2$ o processo é descrito por uma cadeia de Markov: $a(s)$, $s=0, 1, \dots$, com estado inicial $a(0) = z(t_k)$. A regra de transição da cadeia de Markov é definida considerando-se que as partículas com índices i e j podem colidir com a seguinte probabilidade:

$$P(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}_j) = C_N h_{G_l}(\mathbf{x}_i) h_{G_l}(\mathbf{x}_j) Q(\mathbf{c}_i, \mathbf{c}_j), \quad (2.8)$$

sendo C_N uma constante de normalização, $h_A(\cdot)$ representa uma função indicadora de uma célula A e $Q(\mathbf{c}_i, \mathbf{c}_j)$ é definido através de parte do termo da integral (2.2):

$$Q(\mathbf{c}_i, \mathbf{c}_j) = \int (\mathbf{g} \cdot \mathbf{k}) d\mathbf{k}. \quad (2.9)$$

Sabendo-se que o sistema encontra-se no estado $a(s)$ os pares de partículas são selecionados usando-se o método aceitação-rejeição.

Pela dinâmica da colisão entre duas moléculas representadas por esferas rígidas perfeitamente elásticas e rugosas, as velocidades pós-colisionais \mathbf{c}'_i , \mathbf{c}'_j , \mathbf{w}'_i e \mathbf{w}'_j , estão relacionadas com as velocidades pré-colisionais pelas fórmulas (Kremer, 1995):

$$\begin{aligned}
\mathbf{c}'_i &= \mathbf{c}_i + \frac{\kappa}{\kappa+1} \left[\mathbf{g} - \frac{d}{2} \mathbf{k} \times (\mathbf{w}_i + \mathbf{w}_j) + \frac{1}{\kappa} (\mathbf{k} \cdot \mathbf{g}) \mathbf{k} \right], \\
\mathbf{c}'_j &= \mathbf{c}_j - \frac{\kappa}{\kappa+1} \left[\mathbf{g} - \frac{d}{2} \mathbf{k} \times (\mathbf{w}_i + \mathbf{w}_j) + \frac{1}{\kappa} (\mathbf{k} \cdot \mathbf{g}) \mathbf{k} \right], \\
\mathbf{w}'_i &= \mathbf{w}_i - \frac{2}{d(\kappa+1)} \left\{ \mathbf{k} \times \mathbf{g} - \frac{d}{2} \mathbf{k} \times [\mathbf{k} \times \mathbf{w}_j + \mathbf{w}_i] \right\}, \\
\mathbf{w}'_j &= \mathbf{w}_j - \frac{2}{d(\kappa+1)} \left\{ \mathbf{k} \times \mathbf{g} - \frac{d}{2} \mathbf{k} \times [\mathbf{k} \times \mathbf{w}_j + \mathbf{w}_i] \right\},
\end{aligned} \tag{2.10}$$

sendo $\kappa = 4I / (md^2)$ o momento de inércia adimensional; $\mathbf{k} = (\mathbf{g} - \mathbf{g}') / |\mathbf{g} - \mathbf{g}'|$; $\mathbf{g} = \mathbf{c}_j - \mathbf{c}_i$ e $\mathbf{g}' = \mathbf{c}'_j - \mathbf{c}'_i$.

O estado $a(s+1)$ é obtido a partir de $a(s)$, substituindo-se \mathbf{c}_i , \mathbf{c}_j , \mathbf{w}_i e \mathbf{w}_j por \mathbf{c}'_i , \mathbf{c}'_j , \mathbf{w}'_i e \mathbf{w}'_j , respectivamente. Um contador de tempo é usado, com valor incremental que pode ser relacionado ao tempo médio livre entre duas colisões:

$$\Delta t(s) = \frac{n(\mathbf{g} \cdot \mathbf{k})}{(n_l - 1)(n_l / 2) Q(\mathbf{c}_i, \mathbf{c}_j)}, \tag{2.11}$$

sendo s o número de colisões. Pode-se definir a seguinte seqüência de instantes aleatórios:

$$\begin{aligned}
t(0) &= t_k, \\
t(s) &= t(s-1) + \Delta t(s), \quad s=1,2,\dots,
\end{aligned} \tag{2.12}$$

resultando no processo $z(t)$:

$$\begin{aligned}
z(t) &= z[t(s)], & t \in [t(s), t(s+1)], \\
z[t(s)] &= a(s), & s=0,1,\dots
\end{aligned} \tag{2.13}$$

A simulação das colisões são realizadas gerando-se o processo $z^{(l)}(t)$ em todas as células enquanto o tempo de contagem correspondente permanecer menor do que t_{k+1} . O sistema resultante de partículas é definido por:

$$(\mathbf{x}_i(t), \mathbf{c}_i(t), \mathbf{w}_i(t)) = \sum_{l=1}^{l_c} h_{G_l}(\mathbf{x}_l^{(k)}) z_i^{(l)}(t), \quad i=1,\dots,n, \quad t \in (t_k, t_{k+1}). \tag{2.14}$$

(iv) O sistema $(\mathbf{x}_i(t), \mathbf{c}_i(t), \mathbf{w}_i(t))$, $i=1, \dots, n$, é o ponto inicial para o algoritmo no próximo intervalo de tempo.

2.2.2. Exemplo de Problema Solucionado com o Método DSMC

O fluxo rarefeito de um gás monatômico entre dois cilindros em rotação foi simulado pelo método DSMC (Kaviski, 1999). Consideram-se dois cilindros coaxiais com raio interno $R_i = 0.05$ m e raio externo $R_o = 0.10$ m confinando um gás de argônio ($m = 66.3 \times 10^{-27}$ kg e $d = 4.17 \times 10^{-10}$ m). O eixo do cilindro coincide com o eixo z . O cilindro interno encontra-se na temperatura $T_i = 300$ K e o cilindro externo $T_o = 150$ K. Os dois cilindros tem movimento de rotação com mesma velocidade angular Ω . O objetivo da análise resume-se em determinar o campo fluxo de calor como função da velocidade angular adimensional ω e do parâmetro de rarefação δ (Sharipov e Kremer, 1995), definidos como:

$$\omega = \beta_o R_o \Omega, \quad \delta = \frac{\sqrt{\pi} R_o}{3 \lambda_o}, \quad \beta_o = \sqrt{\frac{m}{2kT_o}}, \quad \lambda_o = \frac{1}{\sqrt{2} \pi d^2 n_o}, \quad (2.15)$$

sendo: β_o um parâmetro de adimensionalização; λ_o o livre caminho médio, cuja expressão apresentada é válida para esferas rígidas; m a massa molecular; k é a constante de Boltzmann ($k = 1.3806503 \times 10^{-23}$ JK⁻¹), d o diâmetro molecular; e n_o a densidade do número de partículas no estado de equilíbrio.

O processo de simulação é realizado considerando-se que inicialmente o sistema encontra-se em equilíbrio: (i) com os cilindros estáticos $\Omega=0$; (ii) temperatura $T = T_o$; (iii) gás com parâmetro de rarefação δ (conseqüentemente densidade de número de partículas igual a n_o); e (iv) moléculas distribuídas uniformemente no domínio de cálculo e com velocidades iniciais definidas pela distribuição de Maxwell. As simulações foram realizadas considerando-se fluxo unidimensional com 10^4 , 10^5 e 10^6 moléculas amostradas, considerando-se modelo de colisão binária para esferas rígidas e reflexão difusa com completa acomodação térmica nos contatos com as superfícies dos cilindros. Na seqüência apresentam-se detalhes sobre o modelo usado: (a) representação da região do escoamento situada entre os cilindros concêntricos; (b) distribuição inicial das moléculas; (c) movimento molecular; (d) colisão intermolecular; (e) interações com as superfícies do contorno; e (f) determinação do fluxo de calor.

(a) Representação da região do escoamento situada entre os cilindros concêntricos

O campo do escoamento é assumido como sendo axialmente simétrico em relação ao eixo dos cilindros. No plano definido pelas coordenadas polares R e θ , o escoamento é simulado num setor de coroa circular arbitrada (um diagrama esquemático é apresentado na figura 2.2), que pode ser determinado pelo seguinte ângulo:

$$\alpha = 2 \arctan \left\{ \frac{\Delta R_c / 2}{[R_o^2 - (\Delta R_c / 2)^2]^{1/2}} \right\}, \quad (2.16)$$

sendo ΔR_c o intervalo de discretização (arbitrado) do eixo R usado na definição das células elementares. O fenómeno é analisado considerando-se escoamento unidimensional realizado num elemento de volume imaginário, definido pelo setor de coroa circular ($R_i \leq R \leq R_o$) e com altura discretizada ΔR_c na direção axial (eixo z). Nesta análise assume-se que os cilindros são infinitamente longos. O volume V da região do escoamento é definido por:

$$V = \frac{\alpha}{2} \Delta R_c (R_o^2 - R_i^2). \quad (2.17)$$

Substituindo-se a expressão de λ_o na expressão de δ , apresentados em (2.15), pode-se explicitar n_o . Multiplicando-se n_o por V , determina-se a relação usada para estimar o número de moléculas reais:

$$N = n_o V = \frac{3V}{\sqrt{2} \pi^{3/2} d^2 R_o} \delta. \quad (2.18)$$

A razão entre o número de moléculas do sistema real e o número de moléculas simuladas computacionalmente é representada por $F_N = N / N_s$, sendo N_s o número de moléculas simuladas.

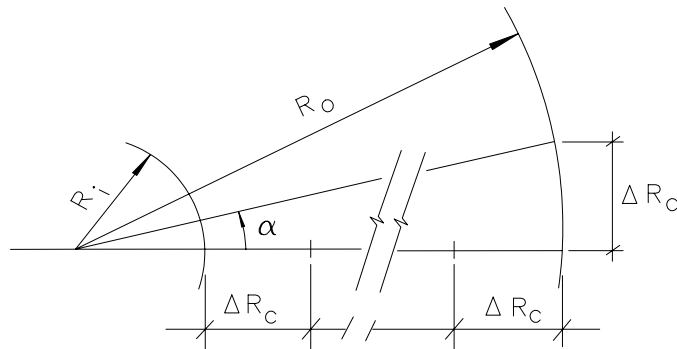


Figura 2.2. Setor da coroa circular arbitrada onde é simulado o escoamento no plano definido pelas coordenadas polares R e θ .

O método DSMC faz uso de uma malha ou sistema de células, com dois objetivos: para a realização de amostragens de propriedades macroscópicas; e para a seleção de pares de moléculas nas colisões. As seguintes propriedades e características devem ser verificadas na definição da malha de células pelo método DSMC (Bird, 1994): (i) permitir obter máxima eficiência computacional; (ii) definir geometrias complexas de forma eficiente; (iii) ajustar-se para qualquer corpo e outros contornos importantes do escoamento; (iv) permitir a formação de células com tamanhos variáveis que estejam relacionados com gradientes locais das propriedades do escoamento e com o livre caminho médio, adaptando-se com as condições locais no desenvolvimento do escoamento; e (v) possibilitar a realização de divisões em subcélulas para definição efetiva da proximidade entre pares de moléculas selecionadas nas colisões. As células são usadas para assegurar que as amostragens sejam realizadas com um grande número de moléculas. As subcélulas são usadas para diminuir as distâncias entre as localizações das moléculas que participam nas colisões intermoleculares (Usami e Kato, 1993). O número de células no eixo R é definido por:

$$N_{cR} = \lceil (R_o - R_i) / \Delta R_c \rceil, \quad (2.19)$$

onde $\lceil x \rceil$ é a chamada função teto (Graham e outros, 1995) que produz o menor inteiro maior ou igual a x . O número de células ao longo do eixo z é definido por $N_{cz} = 1$ ($\Delta z_c = \Delta R_c$). O número médio de moléculas por célula é estimado por: $\langle N_{sc} \rangle = N_S / N_{cR}$.

O número de subcélulas no eixo R é definido por:

$$N_{scR} = \lceil \Delta R_c / \Delta R_{sc} \rceil, \quad (2.20)$$

sendo ΔR_{sc} o intervalo de discretização do eixo R usado na definição das subcélulas elementares. As subcélulas são usadas para auxiliar na escolha aleatória dos pares de moléculas com probabilidade de colidirem. Quando numa subcélula existe somente uma molécula, a segunda molécula é escolhida aleatoriamente na subcélula mais próxima (devem ser formulados critérios para classificação das subcélulas em termos de proximidade).

Nos casos simulados foram considerados os seguintes parâmetros: (i) $N_S = 10^4$, $N_{cR} = 201$ e $N_{scR} = 9$; (ii) $N_S = 10^5$, $N_{cR} = 1001$ e $N_{scR} = 19$; e (iii) $N_S = 10^6$, $N_{cR} = 5001$ e $N_{scR} = 39$.

(b) Distribuição inicial das moléculas

As moléculas simuladas ($j=1,\dots,N_S$) são caracterizadas pelos parâmetros: posição em que se localizam no sistema de coordenadas estabelecido no eixo dos cilindros r_j ; e componentes da velocidade peculiar translacional ($C_{R,j}, C_{\theta,j}, C_{z,j}$). As moléculas são distribuídas aleatoriamente em relação ao sistema de coordenadas cilíndricas. A posição radial da molécula de um gás em equilíbrio, num escoamento axialmente simétrico é determinada pela expressão:

$$r_j = [R_i^2 + u_j (R_o^2 - R_i^2)]^{1/2}, \quad (2.21)$$

sendo u_j um número aleatório uniforme $[0,1]$.

A velocidade das moléculas em equilíbrio são distribuídas segundo o modelo de Maxwell, conseqüentemente os componentes da velocidade translacional são determinadas pelas expressões:

$$C_{R,j} = (kT_o / m)^{1/2} y_j, \quad C_{\theta,j} = (kT_o / m)^{1/2} y_j, \quad C_{z,j} = (kT_o / m)^{1/2} y_j, \quad (2.22)$$

sendo y_j uma variável aleatória normal com média zero e variância unitária.

(c) Movimento molecular

A simulação do movimento molecular é realizada sucessivamente em intervalos de tempo discretos Δt por meio de um esquema de diferenças finitas. O intervalo de tempo considerado nos cálculos deve ser menor do que o tempo médio entre duas colisões sucessivas:

$$\Delta t < \frac{1}{4n_o d^2} \left(\frac{m}{\pi k T_o} \right)^{1/2}. \quad (2.23)$$

Para garantir a estabilidade da solução determinada por diferenças finitas, a razão $\Delta R_c / \Delta t$ deve obedecer a condição de Courant-Friedrichs-Lewy (CFL), ou seja, esta razão deve ser maior do que a velocidade de propagação das ondas sonoras. Em geral a velocidade do som (a_S) é da mesma ordem de grandeza da velocidade molecular média (\bar{c}):

$$\bar{c} = \sqrt{\frac{8kT_o}{\pi m}}. \quad (2.24)$$

Por exemplo, no caso do argônio $a_S = 316.46$ m/s (Chapman e Cowling, 1990) e $\bar{c} = 390.90$ m/s, para $T_o = 288.15$ K. A seguinte restrição também deve ser satisfeita:

$$\Delta t < \frac{\Delta R_c}{\bar{c}}. \quad (2.25)$$

Ao valor de Δt determinado, como descrito anteriormente, geralmente é imposto uma redução. Nos casos analisados foi adotado o valor de $\Delta t / 50$.

Solucionando-se pelo método das diferenças finitas a equação do movimento de translação para uma determinada molécula, resulta a seguinte expressão (ver a derivação no apêndice I), para a posição da molécula no instante de tempo $t + \Delta t$:

$$r_j(t + \Delta t) = r'_j = [(r_j + C_{R,j}\Delta t)^2 + (C_{\theta,j}\Delta t)^2]^{1/2}. \quad (2.26)$$

A nova posição da molécula pode ser efetivada, quando verifica-se que não houve colisão com as paredes do recipiente onde é realizado o escoamento. Ocorrem colisões com os cilindros, quando:

$$r'_j \leq R_i \text{ ou } r'_j \geq R_o. \quad (2.27)$$

No cilindro interno, pode acontecer uma colisão não detectada pelo critério anterior, quando a molécula virtualmente atravessa o cilindro interno. Esta situação pode ocorrer quando:

$$s^2 \geq |r_j^2 - r_j'^2| \quad \text{e} \quad R_i \geq [r_j^2 - \frac{(r_j^2 - r_j'^2 + s^2)^2}{4s^2}]^{1/2}, \quad (2.28)$$

sendo $s^2 = \Delta t(C_{R,j}^2 + C_{\theta,j}^2)$.

Quando ocorre uma colisão com alguma superfície do contorno, deve-se determinar: (i) o intervalo de tempo $\Delta t'$ ($\Delta t' < \Delta t$), que a molécula continua a se movimentar após atingir a superfície; e (ii) o ponto de contato do centro de massa da molécula com a superfície do contorno. No caso dos cilindros, o intervalo de tempo $\Delta t''$ ($\Delta t = \Delta t' + \Delta t''$), que a molécula percorre até colidir com as superfícies, é uma das soluções da seguinte equação:

$$a\Delta t''^2 + b\Delta t'' + c = 0, \quad (2.29)$$

Na tabela 2.1 apresentam-se as expressões dos parâmetros a , b e c , desta equação; a solução $\Delta t''$ que deve ser adotada; e a nova posição da molécula, para os cilindros interno e externo. Para o cilindro interno existe somente uma solução possível. No cilindro externo podem ocorrer duas soluções em função do parâmetro b (neste caso o valor do discriminante $D = b^2 - 4ac$ é sempre positivo).

As modificações provocadas pela colisão com uma das superfícies do contorno, na velocidade de translação são examinadas no item (e), que trata das interações com as superfícies do contorno. Com estes elementos determinados a simulação do movimento molecular deve ser examinada, considerando-se o intervalo de tempo restante: $\Delta t' = \Delta t - \Delta t''$. Quando a molécula não colide com alguma das superfícies do contorno, os componentes do vetor velocidade são alterados para:

$$C_{R',j} = \frac{C_{R,j}(R_i + C_{R,j}\Delta t) + C_{\theta,j}^2\Delta t}{r'_j}, \quad C_{\theta',j} = \frac{r_j}{r'_j}C_{\theta,j}. \quad (2.30)$$

Por outro lado, o componente da velocidade em relação ao eixo z não é alterada: $C_{z',j} = C_{z,j}$.

Tabela 2.1. Expressões usadas para determinação de $\Delta t''$ e das coordenadas da nova posição da molécula (colisões com cilindros).

Parâmetro	Cilindro externo	Cilindro interno
a	$C_{R,j}^2 + C_{\theta,j}^2$	$C_{R,j}^2 + C_{\theta,j}^2$
b	$2C_{R,j}r_j$	$2C_{R,j}r_j$
c	$r_j^2 - R_o^2$	$r_j^2 - R_i^2$
$\Delta t''$	Se $b < 0$ Então: $(\sqrt{D} - b) / (2a)$ Senão: $-2c / (b + \sqrt{D})$	Se $D > 0$ Então: $2c / (\sqrt{D} - b)$ Senão: Não existe
r'_j	R_o	R_i

Obs.: $D = b^2 - 4ac$.

(d) Colisão intermolecular

Na solução desta questão adota-se a chamada técnica de amostragem sem tempo de contagem (NTC - *No Time-Counter*), formulada por Bird, em 1989 (Bird, 1994). A probabilidade P da colisão entre duas moléculas, durante o intervalo de tempo Δt , num gás homogêneo é proporcional ao produto da velocidade linear relativa g com a seção transversal de choque σ_T (Bird, 1994):

$$P = \frac{F_N (\sigma_T g \Delta t)}{V_c}, \quad (2.31)$$

sendo V_c o volume da célula e $\sigma_T = \pi d_{ref}^2$ (d_{ref} é o diâmetro molecular de referência). Identificando-se as 2 moléculas que podem colidir pelos índices j e l , a velocidade relativa g é determinada por:

$$g = [(C_{R,j} - C_{R,l})^2 + (C_{\theta,j} - C_{\theta,l})^2 + (C_{z,j} - C_{z,l})^2]^{1/2} = (g_R^2 + g_\theta^2 + g_z^2)^{1/2}. \quad (2.32)$$

O número de possíveis colisões binárias N_{CB} numa célula com N_{Sc} moléculas simuladas, num determinado intervalo de tempo, pode ser estimado por:

$$N_{CB} = \frac{N_{Sc}!}{(N_{Sc} - 2)!2!} P_{max} = N_{Sc} (N_{Sc} - 1) \frac{P_{max}}{2}. \quad (2.33)$$

Como o valor de N_{Sc} pode apresentar variações signifivativas em cada intervalo de tempo, costuma-se substituir $(N_{Sc} - 1) / 2$ pelo valor médio do número de moléculas simuladas \bar{N}_{Sc} na célula analisada, resultando:

$$N_{CB} = N_{Sc} \bar{N}_{Sc} P_{max}. \quad (2.34)$$

sendo que $P = P_{max}$, quando P é estimado usando-se $(\sigma_T g)_{max}$. O valor $(\sigma_T g)_{max}$ é atualizado durante o processo de simulação, em função das amostras processadas em cada célula da região do escoamento. Para cada célula $(\sigma_T g)_{max}$ deve ser inicializado. Fazendo-se $g = \bar{c}$ resulta a seguinte expressão:

$$(\sigma_T g)_{max} = \pi d_{ref}^2 \sqrt{\frac{8kT_o}{\pi n}}. \quad (2.35)$$

Com a técnica NTC define-se aleatoriamente um par de moléculas (entre as N_{Sc} moléculas simuladas), preferencialmente, localizadas numa mesma subcélula. Usando-se o método de amostragem de aceitação-rejeição através da razão $(\sigma_T g) / (\sigma_T g)_{max}$, verifica-se a ocorrência de cada colisão. Gera-se um número aleatório u no intervalo $[0,1]$; se $u < (\sigma_T g) / (\sigma_T g)_{max}$, então a

colisão é aceita, senão a colisão é rejeitada. Determina-se $(\sigma_T g)$ para um par de moléculas, usando-se a seguinte expressão (Bird, 1994):

$$(\sigma_T g) = \frac{\sigma_T g}{\Gamma(5/2 - \omega)} \left[\frac{2kT_{ref}}{mg^2} \right]^{\omega-1/2}, \quad (2.36)$$

sendo que ω é o expoente da temperatura na relação que define o coeficiente de viscosidade ($\mu \propto T^\omega$) e T_{ref} é uma temperatura de referência, também usada para determinar d_{ref} . O diâmetro de referência pode ser estimado pela expressão (Bird, 1994):

$$d_{ref} = \left[\frac{15(mkT_{ref} / \pi)^{1/2}}{2(5 - 2\omega)(7 - 2\omega)\mu_{ref}} \right]^{1/2}, \quad (2.37)$$

sendo μ_{ref} o coeficiente de viscosidade na temperatura de referência.

Adotando-se o modelo de colisão de esfera rígida com seção de choque variável (VHS - *Variable Hard Sphere*), $\omega=1/2$, que sendo substituído em (2.36) e (2.37), resulta:

$$(\sigma_T g) = \sigma_T g, \quad d_{ref} = \left[\frac{5(mkT_{ref} / \pi)^{1/2}}{16\mu_{ref}} \right]^{1/2}. \quad (2.38)$$

Neste caso a razão $(\sigma_T g) / (\sigma_T g)_{max}$ se reduz para: $(\sigma_T g) / (\sigma_T g)_{max} = g / g_{max}$.

As velocidades translacionais pós-colisão para 2 moléculas, j e l , envolvidas na colisão, são determinadas pelas expressões (Bird, 1994):

$$\mathbf{C}'_j = (\mathbf{C}_j + \mathbf{C}_l) / 2 + \mathbf{g}', \quad \mathbf{C}'_l = (\mathbf{C}_j + \mathbf{C}_l) / 2 - \mathbf{g}'. \quad (2.39)$$

Sendo que os componentes do vetor \mathbf{g}' (em gases compostos por moléculas sem modos de energia interna $g' = g$) são estimados pelas expressões:

$$g'_R = (g' / 2) \cos a, \quad g'_\theta = (g' / 2) \sin a \cos b, \quad g'_z = (g' / 2) \sin a \sin b, \quad (2.40)$$

onde a é o ângulo de deflexão, $\cos a$ é um número aleatório distribuído no intervalo $[-1,1]$, e b é um número aleatório distribuído no intervalo $[-2\pi, 2\pi]$. As coordenadas das moléculas envolvidas na colisão não são alteradas.

(e) Interações com as superfícies do contorno

Na análise de escoamentos de gases com o método de simulação direta de Monte Carlo (DSMC) o modelo de Cercignani-Lampis (C-L) geralmente é empregado para representar as interações com superfícies sólidas. No modelo C-L, as transformações das componentes normal e tangencial das velocidades da molécula na colisão com a superfície, são mutuamente independentes, e o núcleo de espalhamento, ou a função densidade de probabilidade do estado refletido por unidade de volume no estado de fase, consiste do produto de 3 termos, um para cada componente. Para superfícies isotrópicas, as componentes tangenciais da velocidade, possuem termos idênticos. A função densidade de probabilidade para uma das componentes da velocidade tangencial (genericamente representada por $C_{t,j}$; na colisão com as superfícies cilíndricas: $C_{t,j} = C_{\theta,j}$ e $C_{t,j} = C_{z,j}$; e na colisão com os planos: $C_{t,j} = C_{\theta,j}$ e $C_{t,j} = C_{R,j}$), tem a seguinte forma:

$$P(C_{t,j} \rightarrow C'_{t,j}) = \left[\frac{m}{2\pi kT_S \alpha_t (2 - \alpha_t)} \right]^{1/2} \exp \left\{ -\frac{m[C'_{t,j} - (1 - \alpha_t)C_{t,j}]^2}{2kT_S \alpha_t (2 - \alpha_t)} \right\}, \quad (2.41)$$

α_t é o coeficiente de acomodação da quantidade de movimento tangencial e T_S é a temperatura da superfície.

No processo de simulação, quando a molécula j colide com uma das superfícies, a componente tangencial da velocidade pós colisão, é determinada pela expressão:

$$C'_{t,j} = (1 - \alpha_t)C_{t,j} + y_j \left[\alpha_t (2 - \alpha_t) \frac{kT_S}{m} \right]^{1/2}, \quad (2.42)$$

sendo y_j uma variável aleatória normal com média zero e variância unitária. Particularmente na solução deste problema considera-se que ocorre completa acomodação da quantidade de movimento tangencial ($\alpha_t=1$), resultando:

$$C'_{t,j} = y_j \left(\frac{kT_S}{m} \right)^{1/2}. \quad (2.43)$$

A função densidade de probabilidade para a componente normal da velocidade (genericamente representada por $C_{n,j}$; na colisão com as superfícies cilíndricas: $C_{n,j} = C_{R,j}$; e na colisão com os planos: $C_{n,j} = C_{z,j}$), resulta:

$$P(C_{n,j} \rightarrow C'_{n,j}) = \frac{C'_{n,j} m}{kT_S \alpha_n} I_0 \left[\frac{m(1 - \alpha_n)^{1/2} C_{n,j} C'_{n,j}}{kT_S \alpha_n} \right] \exp \left\{ -\frac{m[C_{n,j}^2 + (1 - \alpha_n)C_{n,j}^2]}{2kT_S \alpha_n} \right\}. \quad (2.44)$$

α_n representa fisicamente o coeficiente de acomodação da parte da energia cinética correspondente ao movimento normal à parede; e I_0 representa a função modificada de Bessel de primeira espécie e ordem zero, definida por (Arfken e Weber, 1995):

$$I_0(x) = \frac{1}{\pi} \int_0^\pi \exp(x \cos \phi) d\phi. \quad (2.45)$$

Quando $\alpha_n = 1$ (completa acomodação da energia cinética correspondente ao movimento normal à parede), gera-se $C'_{n,j}$ com a seguinte expressão:

$$C'_{n,j} = [-(2kT_s / m) \ln(u_j)]^{1/2}, \quad (2.46)$$

sendo u_j um número aleatório uniforme. Em função da superfície em que ocorre a colisão, deve-se ajustar o sinal da componente normal da velocidade. Na colisão com o cilindro interno e com o plano inferior a componente normal é positiva, nos outros casos é negativa.

(f) Determinação do fluxo de calor

As estimativas dos campos macroscópicos geralmente são determinadas quando o processo estocástico passa a ser estacionário. Para garantir que os valores amostrados, usados na determinação dos valores amostrais dos campos, sejam serialmente independentes, são selecionados a cada subintervalo $s\Delta t$ ($s > 1$). Considerando-se que as séries temporais numa subcélula j , para a velocidade $C_j(t)$ e para o número de moléculas simuladas $N_{sc,j}(t)$, ($t = t_1, t_1 + s\Delta t, \dots$), são estacionárias e independentes, pode-se determinar os valores médios dos campos que caracterizam o estado macroscópico do gás. No caso deste exemplo necessita-se obter:

(i) Densidade de massa

$$\rho_j = \frac{mF_N \bar{N}_j}{V_j}, \quad (2.47)$$

sendo ρ_j a densidade de massa (kg m^{-3}), V_j o volume da subcélula j (m^3), e \bar{N}_j a média do número de moléculas na subcélula j .

(ii) Fluxo de calor translacional

$$q_{\theta,j} = \frac{1}{2} \rho_j \{ \overline{C_j^2 C_{\theta,j}} - \overline{C_j^2} \overline{C_{\theta,j}} - 2[(\overline{C_{\theta,j} C_{R,j}} - \overline{C_{\theta,j}} \overline{C_{R,j}}) \overline{C_{R,j}} + (\overline{C_{\theta,j}^2} - \overline{C_{\theta,j}}^2) \overline{C_{\theta,j}} + (\overline{C_{z,j} C_{\theta,j}} - \overline{C_{z,j}} \overline{C_{\theta,j}}) \overline{C_{z,j}}] \}, \quad (2.48)$$

$$q_{R,j} = \frac{1}{2} \rho_j \{ \overline{C_j^2 C_{R,j}} - \overline{C_j^2} \overline{C_{R,j}} - 2[(\overline{C_{\theta,j} C_{R,j}} - \overline{C_{\theta,j}} \overline{C_{R,j}}) \overline{C_{\theta,j}} + (\overline{C_{R,j}^2} - \overline{C_{R,j}}^2) \overline{C_{R,j}} + (\overline{C_{z,j} C_{R,j}} - \overline{C_{z,j}} \overline{C_{R,j}}) \overline{C_{z,j}}] \}, \quad (2.49)$$

sendo $q_{\theta,j}$ e $q_{R,j}$, os fluxos de calor translacional ($\text{J m}^{-2} \text{s}^{-1}$), tangencial e radial, respectivamente.

Nas tabelas 2.2 e 2.3, mostram-se os resultados obtidos considerando-se $\omega = 1$, para o fluxo de calor adimensional tangencial e radial, respectivamente, em função do parâmetro de rarefação (δ) e para pontos localizados entre os cilindros: $r = (0.75 \text{ e } 1.00)$, sendo $r = R / R_o$. Transforma-se o fluxo de calor dimensional em adimensional, fazendo-se:

$$q'_{\theta,j} = 2q_{\theta,j} \beta_o / \rho_j, \quad (2.50)$$

$$q'_{R,j} = 2q_{R,j} \beta_o / \rho_j.$$

Tabela 2.2. Fluxo de calor tangencial adimensional ($q'_{\theta,r}$) para $\omega=1$.

δ	r	a			MVD
		4	5	6	
0.001	0.75	0.1032	0.1010	0.1011	0.1012
	1.00	0.1057	0.1052	0.1054	
0.010	0.75	0.1024	0.1011	0.1035	
	1.00	0.1067	0.1052	0.1025	
0.100	0.75	0.0986	0.1012	0.1037	0.1019
	1.00	0.1027	0.0992	0.1023	
1.000	0.75	0.1073	0.1066	0.1037	0.0921
	1.00	0.0830	0.0818	0.0838	
4.000	0.75	0.0707	0.0689	0.0654	0.0572
	1.00	0.0346	0.0354	0.0403	
10.00	0.75	0.0292	0.0321	0.0277	0.0251
	1.00	0.0106	0.0104	0.0117	
20.00	0.75	0.0085	0.0116	0.0085	0.0096
	1.00	0.0035	0.0019	0.0040	

Obs.: MVD - Método das Velocidades Discretas (Sharipov e Kremer, 1995).

Tabela 2.3. Fluxo de calor radial adimensional ($q'_{R,r}$) para $\omega=1$.

δ	r	a			MVD
		4	5	6	
0.001	0.75	0.2691	0.2627	0.2637	0.2633
	1.00	0.1979	0.1990	0.1930	
0.010	0.75	0.2589	0.2626	0.2665	
	1.00	0.1941	0.1952	0.1990	
0.100	0.75	0.2545	0.2521	0.2667	0.2644
	1.00	0.1897	0.1842	0.1960	
1.000	0.75	0.2433	0.2390	0.2448	0.2508
	1.00	0.1794	0.1784	0.1831	
4.000	0.75	0.2064	0.2033	0.2083	0.2091
	1.00	0.1525	0.1515	0.1548	
10.00	0.75	0.1553	0.1534	0.1510	0.1512
	1.00	0.1077	0.1100	0.1114	
20.00	0.75	0.1022	0.1026	0.0979	0.1008
	1.00	0.0741	0.0741	0.0738	

Obs.: MVD - Método das Velocidades Discretas (Sharipov e Kremer, 1995).

Os resultados obtidos com o método DSMC foram comparados com os obtidos por MVD - Método das Velocidades Discretas (Sharipov e Kremer, 1995). Pode-se concluir que os resultados obtidos pelos 2 métodos são equivalentes. Foram realizadas simulações considerando-se $N_s = 10^a$ ($a=4, 5$ e 6) moléculas.

Pode-se verificar, consultando-se as tabelas 2.2 e 2.3, que os resultados obtidos neste exemplo não apresentam variações significativas quando considera-se o número de moléculas simuladas. Aumentando-se o número de moléculas simuladas melhora-se a exatidão dos resultados, mas necessita-se de mais memória e de maior tempo de processamento. Nas simulações realizadas foram usados computadores de 500 MHz e 64 MB de RAM. Os resultados obtidos apresentam as propriedades de consistência, convergência e estabilidade, que são necessárias para garantir que a solução obtida com o esquema numérico representa uma aproximação razoável da solução exata do problema matemático (Abbott, 1979; Kaviski, Cumin e Prado, 2006).

Com este exemplo pode-se concluir que o método DSMC pode ser usado para solucionar numericamente problemas formulados pela teoria cinética dos gases, supondo-se que o mesmo comportamento deverá ocorrer em outras situações.

2.3. Processos Estocásticos

Um processo estocástico é uma família de variáveis aleatórias $[X_t; t \in T]$ definidas num mesmo espaço de probabilidades (Ω, F, P) . F é definido como uma classe de conjuntos Ω , chamado de campo, P é uma medida de probabilidade em F , sendo que $P(\Omega)=1$, com $\Omega \in F$. Se o conjunto T é finito ou numerável o processo é de parâmetro discreto. Se T encontra-se num intervalo do conjunto dos reais define-se um processo com parâmetro contínuo. Nos processos estocásticos analisados nesta tese os pontos do conjunto T representam instantes de tempo. Para $t \in T$, X_t é uma variável aleatória definida sobre Ω , na realidade X_t é uma função de 2 argumentos, $X_t(\omega)$, com $\omega \in \Omega$. Em instantes de tempos diferentes é possível que as distribuições de probabilidades para $X_t(\omega)$ sejam diferentes. Fixando-se ω determina-se uma realização ou trajetória do processo, ou ainda, uma série temporal (Billingsley, 1995).

Um processo estocástico é denominado de estacionário quando se desenvolve no tempo de modo que a escolha da origem dos tempos não é importante. Neste caso as características de $X_{t+\tau}(\omega)$, para todo τ , são as mesmas de $X_t(\omega)$. Geralmente são consideradas duas formas de estacionariedade: fraca (ampla ou de segunda ordem) e forte (estrita). Um processo estocástico é dito estritamente estacionário se todas as distribuições finito-dimensionais permanecem as mesmas sob translações do tempo:

$$f_{X_{t_1}, \dots, X_{t_k}}(x_1, \dots, x_k) = f_{X_{t_1+\tau}, \dots, X_{t_k+\tau}}(x_1, \dots, x_k), \quad \text{para todo } t_1, \dots, t_k, \tau \in T, \quad (2.51)$$

sendo que f representa a função densidade de probabilidade conjunta. Interpretando-se a expressão (2.51) conclue-se que todas as distribuições univariadas são invariantes sob translações do tempo, implicando com que a média e a variância de $X_t(\omega)$ sejam constantes e independentes do tempo.

O processo estocástico é estacionário de segunda ordem quando: a média de $X_t(\omega)$ é constante e independente do tempo; a variância de $X_t(\omega)$ é finita, mas não necessariamente constante ao longo do tempo; e a covariância entre $X_{t_1}(\omega)$ e $X_{t_2}(\omega)$ depende de t_1 e t_2 , sendo $t_1, t_2 \in T$.

Quando é fixado o instante de tempo t , o valor da média de $X_t(\omega)$, geralmente é chamada de média sobre um conjunto $\langle X_t \rangle$. Muitas vezes somente consegue-se avaliar uma simples realização de um processo estocástico, como por exemplo: $X_{t_1}(\omega_1), X_{t_2}(\omega_1), \dots, X_{t_n}(\omega_1)$, sendo

$t_1 < t_2 < \dots < t_n$. O valor da média desta realização pode ser calculada, determinando-se uma média temporal $\bar{X}(\omega_1)$. Eventualmente a média temporal $\bar{X}(\omega_1)$ pode convergir para a média sobre um conjunto $\langle X_t \rangle$ para um processo estocástico estacionário que apresenta um comportamento denominado de ergódico. Geralmente o termo ergódico é usado para descrever um processo estocástico em que uma única realização possa propiciar informações suficientes para descrever todo o processo. Um processo estocástico pode ser ergódico em muitos aspectos, tais como ergódico na média ou ergódico na distribuição. Na maioria das aplicações os conceitos de estacionariedade e ergodicidade necessitam dos mesmos argumentos para serem comprovados. Existem casos em que um processo é estacionário mas não é ergódico (Hamilton, 1994; Bendat e Piersol, 1986).

2.3.1. Evolução Temporal de Médias e Variâncias

Em muitas aplicações necessita-se avaliar o valor esperado de funções de realizações aleatórias geradas por processos estocásticos. Em simulação numérica, um processo contínuo é modelado como um processo discreto com os valores esperados sendo reduzidos em integrais comuns ponderadas pelas funções de distribuição de probabilidades associadas com cada passo do processo discreto. O intervalo de tempo de discretização (Δt) depende da relevância do problema físico em estudo.

Define-se a flutuação de $X_t(\omega)$ no instante t , em torno da média, através da seguinte expressão:

$$\delta X_t(\omega) \equiv X_t(\omega) - \langle X_t \rangle, \quad (2.52)$$

sendo que:

$$\langle X_t \rangle = E[X_t] = \int u f_{X_t}(u) du, \quad (2.53)$$

onde $f_{X_t}(u)$ é a função densidade de probabilidade de $X_t(\omega)$. Em geral $\langle X_t \rangle$ é uma função do tempo. O comportamento da tendência de $X_t(\omega)$ é refletido na variação de $\langle X_t \rangle$ com o tempo.

A função de covariância para dois instantes de tempo diferentes é chamada de função de covariância temporal, sendo definida pela relação:

$$C_{t,t'} \equiv \delta X_t \delta X_{t'} = \iint (u - \langle X_t \rangle)(v - \langle X_{t'} \rangle) f_{X_t X_{t'}}(u, v) du dv, \quad (2.54)$$

onde $f_{X_t, X_{t'}}(u, v)$ é a função densidade de probabilidade conjunta de $X_t(\omega)$ e $X_{t'}(\omega)$.

A variância de $X_t(\omega)$ pode ser obtida da expressão anterior, fazendo-se $t'=t$:

$$C_{t,t} = \langle X_t^2 \rangle - \langle X_t \rangle^2 = \text{VAR}[X_t] = \int (u - \langle X_t \rangle)^2 f_{X_t}(u) du. \quad (2.55)$$

Nos problemas em que existem dificuldades analíticas para determinação das integrais que surgem nas expressões da média e variância, geralmente são usados os recursos do método de Monte Carlo. Nos problemas práticos os parâmetros média e variância devem ser determinados quando o processo estocástico é, ou passa a ser estritamente estacionário. Um processo estritamente estacionário apresenta uma considerável homogeneidade temporal que pode ser usado para representar fenômenos que se aproximam do estado permanente de equilíbrio (sistemas em equilíbrio geralmente são considerados como homogêneos, mas que em escala reduzida observam-se flutuações aleatórias). A média e a variância de um processo estocástico estacionário são independentes do tempo:

$$E[X_t] = \langle X_t \rangle = m, \quad (2.56)$$

$$\text{VAR}[X_t] = \langle X_t^2 \rangle - \langle X_t \rangle^2 = s^2. \quad (2.57)$$

Na determinação dos parâmetros m e s^2 , pelo método de Monte Carlo, no caso de um processo estocástico não-estacionário, deve-se simular o sistema analisado durante o tempo $t' = j' \Delta t$ ($t < t'$), sendo um instante de tempo tal que, para $t > t'$ os processos estocásticos $E[X_t]$ e $\text{VAR}[X_t]$ possam ser considerados como estacionários. O sistema deve ser simulado até um instante $t'' = j'' \Delta t$ ($t'' > t'$), para que possam ser estimados:

$$m = \frac{1}{j'' - j' + 1} \sum_{j=j'}^{j''} E[X_{j\Delta t}], \quad s^2 = \frac{1}{j'' - j' + 1} \sum_{j=j'}^{j''} \text{VAR}[X_{j\Delta t}]. \quad (2.58)$$

Na determinação dos parâmetros m e s^2 através do método de Monte Carlo geralmente é necessário que sejam realizadas simulações durante um longo intervalo de tempo. Em muitos problemas pode ser conveniente empregar modelos de regressão assintóticos para abreviar o tempo total de análise. O processo estocástico discreto ($t = \Delta t, 2\Delta t, \dots, N\Delta t$) é simulado com N_S amostras, determinando-se:

$$\hat{m}_t = \frac{1}{N_S} \sum_{j=1}^{N_S} X_{t,j}, \quad \hat{s}_t^2 = \frac{1}{N_S - 1} \sum_{j=1}^{N_S} (X_{t,j} - \hat{m}_t)^2. \quad (2.59)$$

O procedimento utilizado consiste em ajustar curvas aos valores estimados das séries \hat{m}_t e \hat{s}_t^2 e fazer previsões para $t \rightarrow \infty$, estimando-se a média e variância do processo estocástico estacionário

através dos valores assintóticos. Tradicionalmente são utilizadas funções exponenciais, logísticas e racionais. Os parâmetros geralmente são estimados pelo método dos mínimos quadrados generalizado (Seber e Wild, 1989).

2.3.2. Análise da Efusão de um Gás Ideal pelo Método de Monte Carlo

Uma classe importante de processo estocástico, especialmente para certas condições físicas, é o processo Markoviano. Um processo estocástico $X_t(\omega)$ é chamado de Markoviano se o estado futuro do processo pode ser determinado em função do estado presente, sendo independente do passado. Significando que os valores de $X_r(\omega)$, para $r > t$ não são influenciados pelos valores de $X_u(\omega)$ para $u < t$. Considerando-se um processo Markoviano discreto, em termos formais a seguinte propriedade é válida (Taylor e Karlin, 1998):

$$P[X_{j+1} = x_{j+1} / X_j = x_j, \dots, X_1 = x_1] = P[X_{j+1} = x_{j+1} / X_j = x_j], \quad (2.60)$$

para todos os instantes $t_j = j\Delta t$ e todos os estados x_1, \dots, x_{j-1}, x_j ; sendo que $P[B|A]$ representa a probabilidade condicional de ocorrência do evento B , na hipótese do evento A ter ocorrido.

Figura 2.3. Recipiente com volume V dividido em 2 subvolumes fV e $(1-f)V$ por uma parede onde existe uma abertura com área s . As moléculas do gás são mantidas numa temperatura constante e uniformemente distribuídas em cada subvolume.

No contexto dos processos Markovianos, pode ser analisada a efusão de um gás ideal equilibrado termicamente através de uma pequena abertura. Uma análise Markoviana da efusão possibilita um entendimento das características intrinsicamente estocásticas e básicas da microfísica. Nesta análise considera-se um gás diluído formado por n moléculas confinadas num recipiente de volume V . Este volume é dividido em dois subvolumes fV e $(1-f)V$, sendo $0 < f < 1$, separados por uma parede onde existe uma abertura com área s (ver ilustração na figura 2.3). A variável aleatória analisada X_t é o número de moléculas existente no subvolume fV no instante de tempo t . Como condição inicial considera-se que $X_0 = n_0$, sendo que $0 < n_0 < n$. O comportamento da variável X_t é baseada nas seguintes hipóteses: (i) as velocidades das moléculas em cada subvolume são em todos os instantes distribuídas aleatoriamente segundo a função de distribuição de Maxwell com uma temperatura T ; e (ii) as posições das moléculas são em todos os instantes aleatoriamente e uniformemente distribuídas em cada subvolume.

Considerando-se este processo Markoviano determinado em instantes discretos $t_j = j\Delta t$, com $X_{t_j} = X_{j\Delta t} \equiv X_j$, a série temporal $X_j, j=1, \dots, N$, pode ser definida pelo seguinte modelo:

$$X_j = X_{j-1} + I_j - O_j, \quad (2.61)$$

sendo I_j uma variável aleatória que define o número de moléculas que entram no compartimento com volume fV durante o intervalo de tempo Δt ; e O_j outra variável aleatória que define o número de moléculas que saem do compartimento com volume fV e entram no compartimento com volume $(1-f)V$ durante o intervalo de tempo Δt . As variáveis I_j e O_j são distribuídas segundo o modelo Binomial, sendo representadas por meio das seguintes funções densidade de probabilidade:

$$P[I_j = i_j] = \frac{(n - X_{j-1})!}{(n - X_{j-1} - i_j)! i_j!} p_j^{i_j} (1 - p_j)^{n - X_{j-1} - i_j}, \quad (2.62)$$

$$P[O_j = o_j] = \frac{X_{j-1}!}{(X_{j-1} - o_j)! o_j!} q_j^{o_j} (1 - q_j)^{X_{j-1} - o_j}, \quad (2.63)$$

sendo p_j a probabilidade de que uma molécula possa sair do compartimento com volume fV durante o intervalo de tempo Δt , e q_j a probabilidade de que uma molécula possa sair do compartimento com volume $(1-f)V$ durante o intervalo de tempo Δt .

Considerando-se que em média o número de moléculas que saem do (entram no) compartimento com volume fV através de uma abertura com área s durante o intervalo de tempo Δt são determinadas por (Pathria, 1984):

$$E[O_j] = \frac{X_{j-1} \bar{c}}{fV} \frac{s\Delta t}{4}, \quad E[I_j] = \frac{n - X_{j-1} \bar{c}}{(1-f)V} \frac{s\Delta t}{4}, \quad (2.64)$$

sendo \bar{c} a velocidade molecular média definida em (2.24). Sabe-se que para variáveis aleatórias distribuídas segundo o modelo Binomial (Gomide, 1976):

$$E[O_j] = q_j X_{j-1}, \quad E[I_j] = p_j (n - X_{j-1}). \quad (2.65)$$

Igualando-se (2.64) com (2.65), para as variáveis O_j e I_j , respectivamente, resulta:

$$q \equiv q_j = \frac{1}{fV} \frac{\bar{c}}{4} s\Delta t, \quad p \equiv p_j = \frac{1}{(1-f)V} \frac{\bar{c}}{4} s\Delta t. \quad (2.66)$$

Sob certas condições, variáveis distribuídas segundo o modelo Binomial podem ser aproximadas por modelos Poisson. Na prática esta aproximação é válida quando (Devore, 2000):

$$X_{j-1}q = \frac{X_{j-1} \bar{c}}{fV} \frac{s\Delta t}{4} < 5, \quad (n - X_{j-1})p = \frac{n - X_{j-1} \bar{c}}{(1-f)V} \frac{s\Delta t}{4} < 5, \quad (2.67)$$

para as variáveis O_j e I_j , respectivamente.

Considerando-se estas aproximações, os modelos Binomiais apresentados em (2.62) e (2.63), se reduzem nos seguintes modelos Poisson:

$$P[I_j = i_j] = \frac{(\alpha_j)^{i_j}}{i_j!} \exp(-\alpha_j), \quad P[O_j = o_j] = \frac{(\beta_j)^{o_j}}{o_j!} \exp(-\beta_j), \quad (2.68)$$

sendo:

$$\alpha_j = \frac{n - X_{j-1}}{\bar{t}} f \Delta t, \quad \beta_j = \frac{X_{j-1}}{\bar{t}} (1-f) \Delta t \quad \text{e} \quad \bar{t} = \frac{4V}{\bar{c}s} (1-f) f. \quad (2.69)$$

Considerando-se a formulação apresentada, o valor esperado e a variância de $X_j, j=1, \dots, N$, podem ser estimados empregando-se o método de simulação Monte Carlo usando-se o seguinte algoritmo:

- (i) Definir o número total de intervalos de tempo N para o qual deve-se obter os resultados. Definir o número de simulações N_s . Fazer $l=0$.
- (ii) Estimar Δt considerando-se: $\Delta t = \text{Min}[5f / (\chi n), 5(1-f) / (\chi n)]$, sendo $\chi = \bar{c}s / (4V)$.
- (iii) Fazer $l=l+1, j=0$ e $X_0 = n_0$.
- (iv) Fazer $j=j+1$.
- (v) Gerar dois números aleatórios (I_j e O_j) distribuídos segundo Poisson, conforme os modelos apresentados em (2.68) e com parâmetros expressos em (2.69).

- (vi) Determinar $X_j = X_{j-1} + I_j - O_j$.
- (vii) Acumular os valores de X_j e de X_j^2 .
- (viii) Repetir os passos (iv-vii) até que $j=N$.
- (ix) Se $l = N_S$, então seguir para o passo (x); senão retornar ao passo (iii).
- (x) Estimar \hat{m}_j e \hat{s}_j^2 , usando as expressões apresentadas em (2.59).

O algoritmo proposto foi aplicado para solucionar o problema da efusão de um gás ideal, adotando-se $\chi=1$, $n=1000$, e para várias combinações dos parâmetros $f=(0.1, 0.2 \text{ e } 0.5)$, e $n_0=(100, 200, 500, 700 \text{ e } 900)$. As simulações foram realizadas considerando-se os seguintes valores para $N_S=(100, 200, 500, 1000, 2000, 5000, 10000, 100000 \text{ e } 1000000)$. Conforme proposto no item 2.3.1 e com o auxílio dos valores estimados para as séries \hat{m}_j e \hat{s}_j^2 , $j=1, \dots, N$, foram ajustados modelos exponenciais para realizar previsões para $t \rightarrow \infty$, estimando-se a média e a variância do processo estocástico estacionário através dos valores assintóticos. O valor de N foi determinado considerando-se $t=N\Delta t$ igual a 5 % do tempo necessário para atingir-se 99.9 % de $E[X_\infty]$, estimado em função de resultados exatos. Os resultados exatos foram obtidos usando-se a expressão (2.70). Na tabela 2.4 apresentam-se os valores de N para cada um dos casos analisados. Nesta tabela apresentam-se também os valores exatos da média e variância para $t = N\Delta t$ e $t \rightarrow \infty$.

Tabela 2.4. Resultados exatos para a efusão de um gás ideal.

f	n_0	$N\Delta t$	N	m_N	s_N^2	m_∞	s_∞^2
0.1	100	0.041	83	100.000	54.170	100.000	90.000
0.1	200	0.052	104	156.234	81.229	100.000	90.000
0.1	500	0.058	116	309.873	145.029	100.000	90.000
0.1	700	0.060	120	408.492	186.112	100.000	90.000
0.1	900	0.061	122	505.448	226.853	100.000	90.000
0.2	100	0.092	92	143.766	94.637	200.000	160.000
0.2	200	0.074	74	200.000	96.303	200.000	160.000
0.2	500	0.101	101	359.685	159.480	200.000	160.000
0.2	700	0.105	105	459.431	191.819	200.000	160.000
0.2	900	0.108	108	557.144	223.307	200.000	160.000
0.5	100	0.161	64	290.127	181.177	500.000	250.000
0.5	200	0.158	63	340.315	179.168	500.000	250.000
0.5	500	0.115	46	500.000	150.473	500.000	250.000
0.5	700	0.153	61	608.637	176.237	500.000	250.000
0.5	900	0.161	64	709.873	181.177	500.000	250.000

A partir da definição da equação mestra (equação de Chapman-Kolmogorov que representa um balanço de probabilidades), Gillespie (1993), determinou a equação diferencial de $\langle X_t^m \rangle$, possibilitando determinar fórmulas exatas para a média e a variância de X_t :

$$E[X_t] = \langle X_t \rangle = a_0 + a_1 \exp(-t / \bar{t}), \quad (2.70)$$

$$\text{VAR}[X_t] = \langle X_t^2 \rangle - \langle X_t \rangle^2 = b_0 + b_1 \exp(-t / \bar{t}) + b_2 \exp(-2t / \bar{t}), \quad (2.71)$$

sendo:

$$\begin{aligned} a_0 &= fn \quad \text{e} \quad a_1 = n_0 - fn, \\ b_0 &= (1-f)fn, \quad b_1 = (1-2f)(n_0 - fn) \quad \text{e} \\ b_2 &= -[(1-f)fn + (1-2f)(n_0 - fn)]. \end{aligned} \quad (2.72)$$

Na tabela 2.5 apresentam-se os parâmetros dos modelos (2.70) e (2.71), estimados usando-se as expressões (2.72), em função de f e de n_0 .

Tabela 2.5. Parâmetros dos modelos que descrevem a evolução temporal exata da média e variância da efusão de um gás ideal.

f	n_0	a_0	a_1	b_0	b_1	b_2	\bar{t}
0.1	100	100.00	0.00	90.00	0.00	-90.00	0.09
0.1	200	100.00	100.00	90.00	80.00	-170.00	0.09
0.1	500	100.00	400.00	90.00	320.00	-410.00	0.09
0.1	700	100.00	600.00	90.00	480.00	-570.00	0.09
0.1	900	100.00	800.00	90.00	640.00	-730.00	0.09
0.2	100	200.00	-100.00	160.00	-60.00	-100.00	0.16
0.2	200	200.00	0.00	160.00	0.00	-160.00	0.16
0.2	500	200.00	300.00	160.00	180.00	-340.00	0.16
0.2	700	200.00	500.00	160.00	300.00	-460.00	0.16
0.2	900	200.00	700.00	160.00	420.00	-580.00	0.16
0.5	100	500.00	-400.00	250.00	0.00	-250.00	0.25
0.5	200	500.00	-300.00	250.00	0.00	-250.00	0.25
0.5	500	500.00	0.00	250.00	0.00	-250.00	0.25
0.5	700	500.00	200.00	250.00	0.00	-250.00	0.25
0.5	900	500.00	400.00	250.00	0.00	-250.00	0.25

A forma dos modelos ajustados com os resultados estimados com o método de Monte Carlo são semelhantes aos expressos em (2.70) e (2.71), sendo representados por:

$$\hat{m}_j = \hat{a}_0 + \hat{a}_1 \exp(-j\Delta t / \hat{t}_m), \quad (2.73)$$

$$\hat{s}_j^2 = \hat{b}_0 + \hat{b}_1 \exp(-j\Delta t / \hat{t}_s) + \hat{b}_2 \exp(-2j\Delta t / \hat{t}_s). \quad (2.74)$$

Os parâmetros destes modelos: \hat{a}_0 , \hat{a}_1 , \hat{t}_m , \hat{b}_0 , \hat{b}_1 , \hat{b}_2 e \hat{t}_s , são estimados pelo método dos mínimos quadrados generalizado (ver no apêndice J). Considerando-se notação matricial os estimadores são obtidos através da solução do seguinte sistema de equações (Gomide, 1979):

$$B = (X^T V^{-1} X)^{-1} X^T V^{-1} Z. \quad (2.75)$$

No caso do modelo para a média (2.73), as matrizes de (2.75) são representadas por:

$$B^T = (\hat{a}_0 \quad \hat{a}_1), \quad (2.76)$$

$$X^T = \begin{pmatrix} 1 & 1 & \dots & 1 \\ \exp(-\Delta t / \hat{t}_m) & \exp(-2\Delta t / \hat{t}_m) & \dots & \exp(-N\Delta t / \hat{t}_m) \end{pmatrix}, \quad (2.77)$$

$$Z^T = (\hat{m}_1 \quad \hat{m}_2 \quad \dots \quad \hat{m}_N), \quad (2.78)$$

e V é uma matriz $N \times N$ cujo elemento (i,j) é igual a covariância entre os valores estimados \hat{m}_i e \hat{m}_j ,

que pode ser aproximado por:

$$V_{ij} = \text{COV}[\hat{m}_i, \hat{m}_j] \approx \exp(-4|i - j|/N) \frac{\hat{s}_i \hat{s}_j}{N_s}. \quad (2.79)$$

Substituindo-se as matrizes definidas nas expressões (2.76) a (2.79) no sistema de equações (2.75) pode-se verificar que a solução somente pode ser determinada, desde que sejam conhecidas as soluções para \hat{s}_j^2 . Inicialmente deve-se solucionar o sistema (2.75) para determinação dos parâmetros do modelo (2.74). Neste caso as matrizes são definidas como:

$$B^T = (\hat{b}_0 \quad \hat{b}_1 \quad \hat{b}_2), \quad (2.80)$$

$$X^T = \begin{pmatrix} 1 & 1 & \dots & 1 \\ \exp(-\Delta t / \hat{t}_s) & \exp(-2\Delta t / \hat{t}_s) & \dots & \exp(-N\Delta t / \hat{t}_s) \\ \exp(-2\Delta t / \hat{t}_s) & \exp(-4\Delta t / \hat{t}_s) & \dots & \exp(-2N\Delta t / \hat{t}_s) \end{pmatrix}, \quad (2.81)$$

$$Z^T = \begin{pmatrix} \hat{s}_1^2 & \hat{s}_2^2 & \dots & \hat{s}_N^2 \end{pmatrix}, \quad (2.82)$$

$$V_{ij} = \text{COV}[\hat{s}_i^2, \hat{s}_j^2] \approx 2 \exp(-4/i - j/N) \frac{\hat{s}_i^2 \hat{s}_j^2}{N_s}. \quad (2.83)$$

Os parâmetros do modelo (2.74) são obtidos solucionando-se o sistema de equações (2.75) para uma série de valores de $\exp(-1/\hat{t}_s)$ selecionados entre 0 e 1, escolhendo-se o valor de $\exp(-1/\hat{t}_s)$ que minimiza:

$$\sum_{j=1}^N (\hat{s}_j^2 - \hat{s}_j^2)^2. \quad (2.84)$$

Para cada valor investigado de $\exp(-1/\hat{t}_s)$ define-se a matriz (2.81), que sendo substituída em (2.75) juntamente com (2.80), (2.82) e (2.83), resulta num sistema de equações lineares que deve ser resolvido iterativamente, até que ocorra convergência para \hat{s}_j^2 . Na sequência determinam-se os parâmetros do modelo (2.73) solucionando-se o sistema de equações (2.75) para uma série de valores de $\exp(-1/\hat{t}_m)$, selecionados entre 0 e 1, escolhendo-se o valor de $\exp(-1/\hat{t}_m)$ que minimiza:

$$\sum_{j=1}^N (\hat{m}_j - \hat{m}_j)^2. \quad (2.85)$$

Para cada valor investigado de $\exp(-1/\hat{t}_m)$ define-se a matriz (2.77), que sendo substituída em (2.75) juntamente com (2.75), (2.76) e (2.78), resulta num sistema de equações lineares explícito.

Na tabela 2.6 apresentam-se as estimativas obtidas pelo método de Monte Carlo para \hat{m}_N e \hat{s}_N^2 , e as estimativas para \hat{m}_∞ e \hat{s}_∞^2 determinados pelos modelos (2.73) e (2.74), respectivamente. Para cada uma das estimativas apresentam-se os valores dos erros relativos (r). Analisando-se a tabela 2.6 conclue-se que os resultados são de muito boa qualidade, melhorando gradualmente com o aumento do número de simulações realizadas com o método de Monte Carlo. Na tabela 2.7 apresentam-se os parâmetros dos modelos (2.73) e (2.74). A qualidade dos ajustes, em relação aos dados usados para a sua determinação, são avaliadas por meio dos seguintes coeficientes:

$$R_m^2 = \frac{[\sum_{j=1}^N (\hat{m}_j - \bar{\hat{m}})(\hat{m}_j - \bar{\hat{m}})]^2}{\sum_{j=1}^N (\hat{m}_j - \bar{\hat{m}})^2 \sum_{j=1}^N (\hat{m}_j - \bar{\hat{m}})^2}, \quad (2.86)$$

sendo R_m^2 o coeficiente de determinação linear para o ajuste do modelo (2.73), e $\bar{\hat{m}}$ é a média dos valores estimados para m_j pelo método de Monte Carlo e $\bar{\hat{m}}$ é a média dos valores estimados pelo modelo (2.73); e para a variância:

$$R_s^2 = \frac{[\sum_{j=1}^N (\hat{s}_j^2 - \bar{\hat{s}}^2)(\hat{s}_j^2 - \bar{\hat{s}}^2)]^2}{\sum_{j=1}^N (\hat{s}_j^2 - \bar{\hat{s}}^2)^2 \sum_{j=1}^N (\hat{s}_j^2 - \bar{\hat{s}}^2)^2}, \quad (2.87)$$

sendo R_s^2 o coeficiente de determinação linear para o ajuste do modelo (2.74), e $\bar{\hat{s}}^2$ é a média dos valores estimados para s_j^2 pelo método de Monte Carlo e $\bar{\hat{s}}^2$ é a média dos valores estimados pelo modelo (2.74). Os coeficientes (2.86) e (2.87) são apresentados na tabela 2.7, para cada um dos ajustes determinados.

Com este exemplo consegue-se comprovar a validade do método proposto para determinação dos modelos que descrevem as leis de evolução da média e da variância para um processo estocástico estimado a partir de simulações realizadas com o método de Monte Carlo. Os modelos determinados pelo método dos mínimos quadrados generalizado conseguem descrever exatamente o estado estacionário do processo estocástico através dos resultados assintóticos.

Usando-se o conceito de processo estocástico estacionário e ergódico o resultado assintótico para um determinado parâmetro geralmente pode ser estimado com o método de Monte Carlo através da simulação de uma única realização do processo estocástico. Neste caso, o número de intervalos de tempo N em que o processo estocástico deve ser simulado, pode resultar num valor exageradamente grande, para que garanta-se a validade do conceito de ergodicidade. Evidentemente que solucionando-se o problema desta forma não consegue-se determinar a evolução temporal do parâmetro analisado.

Considerando-se o processo da efusão de um gás ideal, foram realizadas 10000 diferentes simulações, para cada combinação dos parâmetros f e n_0 , para estimar o resultado assintótico para a média m . Na tabela 2.8 apresenta-se a média $\langle N \rangle$ do número de intervalos de tempo N

necessários para que o processo da efusão de um gás ideal possa ser considerado estacionário e ergódico. Nesta tabela apresenta-se também a variância de $\langle N \rangle$. Em cada simulação realizada o processo estocástico foi considerado como ergódico quando a média \hat{m} estimada usando-se N intervalos de tempo, encontrava-se no intervalo: $0.9999\,nf \leq \hat{m} \leq 1.0001\,nf$.

Tabela 2.6. Resultados determinados pelo método de Monte Carlo para a efusão de um gás ideal.

N_S	f	n_0	\hat{m}_N	r	\hat{s}_N^2	r	\hat{m}_∞	r	\hat{s}_∞^2	r
100	0.1	100	100.270	0.003	59.657	0.101	99.902	-0.001	91.473	0.016
100	0.1	200	155.590	-0.004	61.062	-0.248	112.189	0.122	72.883	-0.190
100	0.1	500	309.810	0.000	141.494	-0.024	88.283	-0.117	131.111	0.457
100	0.1	700	408.860	0.001	141.700	-0.239	83.769	-0.162	153.007	0.700
100	0.1	900	502.350	-0.006	244.407	0.077	101.362	0.014	16.770	-0.814
100	0.2	100	143.470	-0.002	107.209	0.133	187.118	-0.064	114.384	-0.285
100	0.2	200	197.550	-0.012	109.387	0.136	199.922	0.000	333.764	1.086
100	0.2	500	359.890	0.001	190.378	0.194	215.978	0.080	464.843	1.905
100	0.2	700	457.660	-0.004	182.984	-0.046	189.756	-0.051	253.949	0.587
100	0.2	900	557.140	0.000	267.880	0.200	202.834	0.014	167.358	0.046
100	0.5	100	288.930	-0.004	179.965	-0.007	507.169	0.014	247.583	-0.010
100	0.5	200	338.970	-0.004	185.349	0.034	500.616	0.001	354.765	0.419
100	0.5	500	500.600	0.001	160.000	0.063	500.026	0.000	278.180	0.113
100	0.5	700	607.820	-0.001	180.408	0.024	494.226	-0.012	379.611	0.518
100	0.5	900	710.470	0.001	162.629	-0.102	538.811	0.078	169.177	-0.323
200	0.1	100	99.875	-0.001	61.779	0.140	99.937	-0.001	89.819	-0.002
200	0.1	200	156.200	0.000	79.460	-0.022	99.213	-0.008	57.425	-0.362
200	0.1	500	307.665	-0.007	144.533	-0.003	103.996	0.040	77.141	-0.143
200	0.1	700	406.640	-0.005	184.500	-0.009	126.061	0.261	65.738	-0.270
200	0.1	900	505.505	0.000	245.450	0.082	99.196	-0.008	51.978	-0.422
200	0.2	100	144.840	0.007	108.600	0.148	206.335	0.032	204.107	0.276
200	0.2	200	200.580	0.003	93.346	-0.031	200.035	0.000	115.804	-0.276
200	0.2	500	359.155	-0.001	149.017	-0.066	201.780	0.009	174.044	0.088
200	0.2	700	458.405	-0.002	210.181	0.096	200.435	0.002	108.359	-0.323
200	0.2	900	554.710	-0.004	219.006	-0.019	200.253	0.001	221.724	0.386
200	0.5	100	290.575	0.002	201.934	0.115	494.396	-0.011	292.103	0.168
200	0.5	200	341.605	0.004	170.939	-0.046	490.291	-0.019	261.571	0.046
200	0.5	500	499.745	-0.001	164.350	0.092	499.852	0.000	243.974	-0.024
200	0.5	700	609.685	0.002	146.266	-0.170	501.866	0.004	178.486	-0.286
200	0.5	900	709.300	-0.001	158.720	-0.124	495.225	-0.010	187.072	-0.252
500	0.1	100	100.176	0.002	53.981	-0.003	99.869	-0.001	89.059	-0.010
500	0.1	200	156.392	0.001	80.027	-0.015	106.460	0.065	121.162	0.346
500	0.1	500	309.518	-0.001	127.138	-0.123	99.740	-0.003	92.805	0.031
500	0.1	700	408.546	0.000	175.780	-0.056	94.704	-0.053	94.704	0.052
500	0.1	900	505.680	0.000	227.706	0.004	106.672	0.067	142.513	0.583
500	0.2	100	143.994	0.002	90.282	-0.046	200.590	0.003	159.608	-0.002
500	0.2	200	199.448	-0.003	86.999	-0.097	199.857	-0.001	125.692	-0.214
500	0.2	500	359.144	-0.002	151.027	-0.053	200.916	0.005	173.044	0.082
500	0.2	700	460.394	0.002	172.863	-0.099	201.459	0.007	80.546	-0.497
500	0.2	900	555.916	-0.002	222.288	-0.005	204.345	0.022	247.237	0.545
500	0.5	100	289.930	-0.001	174.900	-0.035	498.570	-0.003	201.717	-0.193
500	0.5	200	341.604	0.004	169.637	-0.053	498.740	-0.003	227.641	-0.089
500	0.5	500	499.830	0.000	152.922	0.016	500.121	0.000	226.821	-0.093
500	0.5	700	607.724	-0.002	201.116	0.141	502.020	0.004	257.642	0.031
500	0.5	900	710.112	0.000	169.166	-0.066	491.026	-0.018	205.302	-0.179

Tabela 2.6. Continuação. Resultados determinados pelo método de Monte Carlo para a efusão de um gás ideal.

N_S	f	n_0	\hat{m}_N	r	\hat{s}_N^2	r	\hat{m}_∞	r	\hat{s}_∞^2	r ---
1000	0.1	100	99.886	-0.001	56.186	0.037	100.080	0.001	92.151	0.024
1000	0.1	200	155.964	-0.002	79.874	-0.017	102.021	0.020	73.932	-0.179
1000	0.1	500	309.170	-0.002	142.731	-0.016	98.195	-0.018	81.880	-0.090
1000	0.1	700	407.013	-0.004	180.961	-0.028	100.322	0.003	105.023	0.167
1000	0.1	900	505.109	-0.001	220.901	-0.026	103.150	0.032	99.807	0.109
1000	0.2	100	143.307	-0.003	96.118	0.016	199.157	-0.004	166.693	0.042
1000	0.2	200	199.983	0.000	99.442	0.033	199.976	0.000	161.512	0.009
1000	0.2	500	359.106	-0.002	156.293	-0.020	202.177	0.011	187.358	0.171
1000	0.2	700	458.853	-0.001	174.679	-0.089	203.518	0.018	159.402	-0.004
1000	0.2	900	556.056	-0.002	236.163	0.058	203.394	0.017	244.691	0.529
1000	0.5	100	289.532	-0.002	188.247	0.039	498.272	-0.003	238.304	-0.047
1000	0.5	200	340.255	0.000	176.317	-0.016	495.331	-0.009	245.157	-0.019
1000	0.5	500	500.496	0.001	146.564	-0.026	499.991	0.000	258.796	0.035
1000	0.5	700	608.201	-0.001	178.683	0.014	501.145	0.002	261.175	0.045
1000	0.5	900	709.695	0.000	187.462	0.035	493.022	-0.014	253.659	0.015
2000	0.1	100	100.111	0.001	55.293	0.021	99.996	0.000	91.200	0.013
2000	0.1	200	155.886	-0.002	83.506	0.028	100.953	0.010	93.846	0.043
2000	0.1	500	309.820	0.000	146.893	0.013	96.055	-0.039	98.997	0.100
2000	0.1	700	407.645	-0.002	181.475	-0.025	101.566	0.016	98.099	0.090
2000	0.1	900	505.700	0.000	222.751	-0.018	102.945	0.029	30.122	-0.665
2000	0.2	100	143.643	-0.001	94.070	-0.006	198.836	-0.006	141.175	-0.118
2000	0.2	200	200.231	0.001	100.526	0.044	200.023	0.000	166.825	0.043
2000	0.2	500	359.410	-0.001	151.359	-0.051	200.738	0.004	134.027	-0.162
2000	0.2	700	458.973	-0.001	195.712	0.020	199.043	-0.005	144.187	-0.099
2000	0.2	900	554.981	-0.004	209.884	-0.060	201.950	0.010	85.912	-0.463
2000	0.5	100	289.880	-0.001	181.692	0.003	499.320	-0.001	253.292	0.013
2000	0.5	200	340.954	0.002	174.821	-0.024	499.954	0.000	240.956	-0.036
2000	0.5	500	499.837	0.000	160.842	0.069	499.993	0.000	256.282	0.025
2000	0.5	700	608.665	0.000	169.861	-0.036	498.388	-0.003	222.383	-0.110
2000	0.5	900	710.047	0.000	175.868	-0.029	498.961	-0.002	236.731	-0.053
5000	0.1	100	100.114	0.001	55.666	0.028	99.997	0.000	99.860	0.110
5000	0.1	200	155.989	-0.002	81.926	0.009	98.736	-0.013	74.080	-0.177
5000	0.1	500	309.742	0.000	147.205	0.015	101.364	0.014	91.906	0.021
5000	0.1	700	407.642	-0.002	186.180	0.000	104.111	0.041	105.303	0.170
5000	0.1	900	505.463	0.000	229.336	0.011	99.384	-0.006	114.263	0.270
5000	0.2	100	143.820	0.000	95.726	0.012	202.200	0.011	152.954	-0.044
5000	0.2	200	200.055	0.000	98.541	0.023	200.007	0.000	158.762	-0.008
5000	0.2	500	359.289	-0.001	158.619	-0.005	201.889	0.009	149.757	-0.064
5000	0.2	700	459.172	-0.001	199.071	0.038	199.671	-0.002	174.761	0.092
5000	0.2	900	555.700	-0.003	219.944	-0.015	199.459	-0.003	129.440	-0.191
5000	0.5	100	289.612	-0.002	180.365	-0.004	500.122	0.000	257.137	0.029
5000	0.5	200	340.940	0.002	182.404	0.018	499.446	-0.001	273.627	0.095
5000	0.5	500	500.054	0.000	148.492	-0.013	499.991	0.000	257.678	0.031
5000	0.5	700	608.386	0.000	179.710	0.020	500.255	0.001	266.241	0.065
5000	0.5	900	710.386	0.001	189.740	0.047	501.096	0.002	243.005	-0.028

Tabela 2.6. Continuação. Resultados determinados pelo método de Monte Carlo para a efusão de um gás ideal.

N_S	f	n_0	\hat{m}_N	r	\hat{s}_N^2	r	\hat{m}_∞	r	\hat{s}_∞^2	r ---
10000	0.1	100	100.038	0.000	53.801	-0.007	99.982	0.000	90.870	0.010
10000	0.1	200	155.986	-0.002	79.094	-0.026	99.902	-0.001	94.406	0.049
10000	0.1	500	309.658	-0.001	148.703	0.025	100.196	0.002	103.980	0.155
10000	0.1	700	407.546	-0.002	185.848	-0.001	99.912	-0.001	98.028	0.089
10000	0.1	900	505.402	0.000	224.418	-0.011	100.029	0.000	81.377	-0.096
10000	0.2	100	143.770	0.000	94.220	-0.004	200.065	0.000	164.103	0.026
10000	0.2	200	200.094	0.000	97.069	0.008	200.059	0.000	155.390	-0.029
10000	0.2	500	359.172	-0.001	159.697	0.001	199.520	-0.002	161.310	0.008
10000	0.2	700	458.930	-0.001	200.035	0.043	199.145	-0.004	180.146	0.126
10000	0.2	900	555.796	-0.002	220.177	-0.014	200.580	0.003	141.904	-0.113
10000	0.5	100	289.711	-0.001	179.919	-0.007	501.472	0.003	259.865	0.039
10000	0.5	200	340.938	0.002	180.736	0.009	500.368	0.001	245.870	-0.017
10000	0.5	500	499.972	0.000	153.058	0.017	500.007	0.000	249.793	-0.001
10000	0.5	700	608.486	0.000	178.402	0.012	499.940	0.000	235.275	-0.059
10000	0.5	900	710.220	0.000	181.051	-0.001	500.382	0.001	251.767	0.007
100000	0.1	100	99.978	0.000	54.577	0.008	99.999	0.000	91.458	0.016
100000	0.1	200	156.005	-0.001	82.290	0.013	99.785	-0.002	92.087	0.023
100000	0.1	500	309.621	-0.001	146.474	0.010	99.928	-0.001	89.997	0.000
100000	0.1	700	407.489	-0.002	187.441	0.007	100.282	0.003	90.318	0.004
100000	0.1	900	505.378	0.000	226.995	0.001	99.760	-0.002	91.791	0.020
100000	0.2	100	143.834	0.000	95.393	0.008	200.145	0.001	163.133	0.020
100000	0.2	200	199.978	0.000	97.156	0.009	200.000	0.000	159.871	-0.001
100000	0.2	500	359.306	-0.001	160.937	0.009	200.067	0.000	161.809	0.011
100000	0.2	700	458.924	-0.001	192.379	0.003	200.262	0.001	160.823	0.005
100000	0.2	900	555.597	-0.003	224.937	0.007	199.702	-0.001	162.129	0.013
100000	0.5	100	289.828	-0.001	182.118	0.005	500.038	0.000	247.920	-0.008
100000	0.5	200	340.699	0.001	180.190	0.006	499.951	0.000	246.630	-0.013
100000	0.5	500	499.959	0.000	151.940	0.010	499.989	0.000	251.301	0.005
100000	0.5	700	608.341	0.000	177.791	0.009	500.543	0.001	249.037	-0.004
100000	0.5	900	710.173	0.000	181.138	0.000	499.699	-0.001	249.727	-0.001
1000000	0.1	100	99.992	0.000	54.460	0.005	100.001	0.000	90.453	0.005
1000000	0.1	200	156.007	-0.001	81.645	0.005	99.931	-0.001	89.598	-0.004
1000000	0.1	500	309.609	-0.001	145.762	0.005	99.961	0.000	90.836	0.009
1000000	0.1	700	407.461	-0.003	187.306	0.006	100.022	0.000	89.856	-0.002
1000000	0.1	900	505.443	0.000	227.820	0.004	100.002	0.000	88.551	-0.016
1000000	0.2	100	143.843	0.001	94.631	0.000	200.097	0.000	158.933	-0.007
1000000	0.2	200	200.001	0.000	97.001	0.007	200.001	0.000	159.849	-0.001
1000000	0.2	500	359.237	-0.001	160.147	0.004	200.008	0.000	159.630	-0.002
1000000	0.2	700	458.850	-0.001	192.466	0.003	199.857	-0.001	158.776	-0.008
1000000	0.2	900	555.633	-0.003	224.364	0.005	199.965	0.000	159.087	-0.006
1000000	0.5	100	289.748	-0.001	181.560	0.002	499.872	0.000	249.930	0.000
1000000	0.5	200	340.723	0.001	180.340	0.007	500.054	0.000	250.657	0.003
1000000	0.5	500	499.993	0.000	151.668	0.008	500.006	0.000	250.136	0.001
1000000	0.5	700	608.352	0.000	177.325	0.006	500.307	0.001	248.853	-0.005
1000000	0.5	900	710.241	0.001	181.286	0.001	500.089	0.000	249.214	-0.003

Tabela 2.7. Parâmetros dos modelos que descrevem a evolução temporal estimada da média e variância da efusão de um gás ideal.

N_s	f	n_0	\hat{a}_0	\hat{a}_1	\hat{t}_m	\hat{b}_0	\hat{b}_1	\hat{b}_2	\hat{t}_s	R_m^2	R_s^2
100	0.1	100	99.902	0.000	0.0748	91.473	0.000	-91.377	0.0797	0.9987	0.9930
100	0.1	200	112.189	87.395	0.0753	72.883	52.909	-126.436	0.0669	0.9994	0.9391
100	0.1	500	88.283	411.644	0.0931	131.111	204.692	-338.511	0.0937	1.0000	0.9708
100	0.1	700	83.769	616.447	0.0935	153.007	-104.464	-46.019	0.0331	1.0000	0.9870
100	0.1	900	101.362	798.442	0.0889	16.770	0.000	0.000	1.0000	0.9953	0.9953
100	0.2	100	187.118	-87.105	0.1331	114.384	-51.685	-62.585	0.1127	0.9995	0.9058
100	0.2	200	199.922	0.000	0.8686	333.764	0.000	-332.942	0.4353	0.9987	0.9718
100	0.2	500	215.978	283.959	0.1483	464.843	-602.223	138.361	0.1474	1.0000	0.9720
100	0.2	700	189.756	510.036	0.1629	253.949	430.456	-683.187	0.3349	1.0000	0.9690
100	0.2	900	202.834	697.893	0.1589	167.358	767.339	-937.088	0.2176	1.0000	0.9223
100	0.5	100	507.169	-407.280	0.2563	247.583	-170.960	-78.689	0.1796	1.0000	0.9851
100	0.5	200	500.616	-301.293	0.2540	354.765	-332.647	-20.339	0.2176	0.9999	0.9702
100	0.5	500	500.026	0.000	0.3757	278.180	0.000	-284.574	0.2354	0.9987	0.9784
100	0.5	700	494.226	205.887	0.2563	379.611	-479.869	102.122	0.2176	0.9999	0.9633
100	0.5	900	538.811	360.705	0.2179	169.177	-109.639	-52.296	0.1192	0.9999	0.9378
200	0.1	100	99.937	0.000	0.0722	89.819	0.000	-90.237	0.0722	1.0000	0.9953
200	0.1	200	99.213	100.643	0.0915	57.425	150.755	-208.277	0.0915	0.9997	0.9843
200	0.1	500	103.996	396.224	0.0875	77.141	369.490	-447.455	0.0867	1.0000	0.9872
200	0.1	700	126.061	574.122	0.0839	65.738	547.193	-619.327	0.0837	1.0000	0.9885
200	0.1	900	99.196	801.392	0.0899	51.978	824.015	-877.733	0.0000	1.0000	0.9520
200	0.2	100	206.335	-106.371	0.1671	204.107	-151.210	-52.781	0.1544	0.9998	0.9846
200	0.2	200	200.035	0.000	0.2087	115.804	0.000	-116.118	0.1006	1.0000	0.9932
200	0.2	500	201.780	298.307	0.1580	174.044	-107.793	-70.719	0.0647	1.0000	0.9893
200	0.2	700	200.435	500.080	0.1583	108.359	1002.373	0.000	0.4362	1.0000	0.9912
200	0.2	900	200.253	700.009	0.1588	221.724	171.346	-391.164	0.1587	1.0000	0.9778
200	0.5	100	494.396	-394.909	0.2427	292.103	-62.568	-230.027	0.2418	1.0000	0.9852
200	0.5	200	490.291	-290.150	0.2375	261.571	-355.460	98.556	0.1112	0.9999	0.9923
200	0.5	500	499.852	0.000	0.2262	243.974	0.000	-243.442	0.2262	1.0000	0.9926
200	0.5	700	501.866	197.838	0.2529	178.486	-114.047	-65.302	0.1135	0.9999	0.9857
200	0.5	900	495.225	404.790	0.2504	187.072	-121.174	-64.188	0.1067	1.0000	0.9813
500	0.1	100	99.869	0.000	0.0813	89.059	0.000	-89.243	0.0813	0.9987	0.9860
500	0.1	200	106.460	93.498	0.0827	121.162	-88.065	-32.912	0.0527	1.0000	0.9932
500	0.1	500	99.740	400.095	0.0900	92.805	0.000	0.000	0.0920	1.0000	0.9953
500	0.1	700	94.704	605.306	0.0915	94.704	0.000	0.000	0.0915	1.0000	0.9953
500	0.1	900	106.672	793.181	0.0889	142.513	499.532	-641.960	0.0000	1.0000	0.9968
500	0.2	100	200.590	-100.661	0.1594	159.608	-73.373	-86.204	0.1594	1.0000	0.9974
500	0.2	200	199.857	0.000	0.1140	125.692	0.000	-125.963	0.1140	1.0000	0.9921
500	0.2	500	200.916	299.406	0.1584	173.044	126.955	-299.733	0.1603	1.0000	0.9939
500	0.2	700	201.459	498.506	0.1605	80.546	501.570	-583.041	0.1604	1.0000	0.9893
500	0.2	900	204.345	695.421	0.1583	247.237	-136.611	-112.529	0.0671	1.0000	0.9859
500	0.5	100	498.570	-398.995	0.2460	201.717	-130.399	-71.906	0.1223	1.0000	0.9891
500	0.5	200	498.740	-298.672	0.2448	227.641	-136.909	-92.114	0.1587	1.0000	0.9958
500	0.5	500	500.121	0.000	0.4099	226.821	0.000	-225.871	0.2231	1.0000	0.9974
500	0.5	700	502.020	197.743	0.2441	257.642	42.499	-302.531	0.2441	1.0000	0.9897
500	0.5	900	491.026	409.184	0.2563	205.302	-133.315	-72.416	0.1250	1.0000	0.9962
1000	0.1	100	100.080	0.000	0.0729	92.151	0.000	-91.901	0.0911	1.0000	0.9988
1000	0.1	200	102.021	97.856	0.0878	73.932	115.262	-189.418	0.0834	1.0000	0.9969
1000	0.1	500	98.195	401.844	0.0901	81.880	325.156	-406.816	0.0901	1.0000	0.9986
1000	0.1	700	100.322	599.634	0.0894	105.023	427.903	-532.746	0.0893	1.0000	0.9976
1000	0.1	900	103.150	796.450	0.0892	99.807	598.587	-698.238	0.0884	1.0000	0.9981
1000	0.2	100	199.157	-99.146	0.1607	166.693	-123.173	-43.541	0.1317	1.0000	0.9991
1000	0.2	200	199.976	0.000	0.2959	161.512	0.000	-161.538	0.1660	1.0000	0.9931
1000	0.2	500	202.177	297.664	0.1582	187.358	-10.870	-176.636	0.1090	1.0000	0.9952
1000	0.2	700	203.518	496.201	0.1583	159.402	178.578	-338.253	0.1249	1.0000	0.9982
1000	0.2	900	203.394	696.677	0.1586	244.691	208.888	-453.264	0.1617	1.0000	0.9977
1000	0.5	100	498.272	-398.174	0.2480	238.304	-157.895	-81.514	0.1385	1.0000	0.9983
1000	0.5	200	495.331	-295.184	0.2446	245.157	-183.022	-61.736	0.1492	1.0000	0.9989
1000	0.5	500	499.991	0.000	0.3778	258.796	0.000	-258.409	0.2590	0.9987	0.9957
1000	0.5	700	501.145	198.930	0.2460	261.175	-11.484	-249.747	0.2460	1.0000	0.9978
1000	0.5	900	493.022	407.166	0.2532	253.659	-301.483	48.776	0.1105	1.0000	0.9978

Tabela 2.7. Continuação. Parâmetros dos modelos que descrevem a evolução temporal

estimada da média e variância da efusão de um gás ideal.

N_s	f	n_0	\hat{a}_0	\hat{a}_1	\hat{t}_m	\hat{b}_0	\hat{b}_1	\hat{b}_2	\hat{t}_s	R_m^2	R_s^2
2000	0.1	100	99.996	0.000	0.0974	91.200	0.000	-91.193	0.0895	0.9987	0.9993
2000	0.1	200	100.953	99.078	0.0883	93.846	69.753	-163.530	0.0883	1.0000	0.9989
2000	0.1	500	96.055	403.959	0.0911	98.997	304.866	-403.978	0.0911	1.0000	0.9988
2000	0.1	700	101.566	598.528	0.0894	98.099	453.103	-551.065	0.0000	1.0000	0.9981
2000	0.1	900	102.945	797.051	0.0893	30.122	774.548	-804.839	0.0000	1.0000	0.9972
2000	0.2	100	198.836	-98.835	0.1575	141.175	-18.567	-122.733	0.1570	1.0000	0.9992
2000	0.2	200	200.023	0.000	0.1835	166.825	0.000	-167.750	0.1579	0.9987	0.9997
2000	0.2	500	200.738	299.457	0.1590	134.027	230.762	-364.619	0.1616	1.0000	0.9987
2000	0.2	700	199.043	500.921	0.1599	144.187	335.780	-479.989	0.1568	1.0000	0.9977
2000	0.2	900	201.950	698.119	0.1586	85.912	581.212	-667.462	0.1568	1.0000	0.9987
2000	0.5	100	499.320	-399.227	0.2482	253.292	-3.698	-249.596	0.2465	1.0000	0.9992
2000	0.5	200	499.954	-299.961	0.2482	240.956	-165.684	-76.146	0.1503	1.0000	0.9995
2000	0.5	500	499.993	0.000	0.2443	256.282	0.000	-256.643	0.2443	1.0000	0.9988
2000	0.5	700	498.388	201.624	0.2526	222.383	25.920	-248.870	0.2176	1.0000	0.9985
2000	0.5	900	498.961	401.133	0.2491	236.731	36.085	-272.433	0.2506	1.0000	0.9982
5000	0.1	100	99.997	0.000	0.1056	99.860	0.000	-99.974	0.1006	0.9987	0.9998
5000	0.1	200	98.736	101.272	0.0910	74.080	125.160	-199.306	0.0929	1.0000	0.9994
5000	0.1	500	101.364	398.623	0.0894	91.906	319.939	-411.822	0.0894	1.0000	0.9998
5000	0.1	700	104.111	595.835	0.0890	105.303	452.903	-558.336	0.0000	1.0000	0.9986
5000	0.1	900	99.384	800.707	0.0899	114.263	578.969	-693.180	0.0900	1.0000	0.9986
5000	0.2	100	202.200	-102.163	0.1646	152.954	-113.679	-39.258	0.1140	1.0000	0.9991
5000	0.2	200	200.007	0.000	0.1542	158.762	0.000	-158.912	0.1544	1.0000	0.9996
5000	0.2	500	201.889	298.190	0.1581	149.757	209.172	-358.993	0.1629	1.0000	0.9994
5000	0.2	700	199.671	500.467	0.1599	174.761	273.186	-447.954	0.1605	1.0000	0.9997
5000	0.2	900	199.459	700.632	0.1596	129.440	477.782	-607.302	0.1587	1.0000	0.9993
5000	0.5	100	500.122	-400.164	0.2489	257.137	-180.075	-77.522	0.1579	1.0000	0.9998
5000	0.5	200	499.446	-299.423	0.2474	273.627	-43.434	-230.001	0.2489	1.0000	0.9993
5000	0.5	500	499.991	0.000	0.2736	257.678	0.000	-257.909	0.2553	1.0000	0.9984
5000	0.5	700	500.255	199.694	0.2483	266.241	-22.534	-243.654	0.2482	1.0000	0.9996
5000	0.5	900	501.096	398.896	0.2482	243.005	104.294	-347.312	0.2875	1.0000	0.9995
10000	0.1	100	99.982	0.000	0.0949	90.870	0.000	-91.036	0.0908	0.9987	0.9996
10000	0.1	200	99.902	100.096	0.0898	94.406	61.225	-155.624	0.0876	1.0000	0.9992
10000	0.1	500	100.196	399.829	0.0900	103.980	293.336	-397.355	0.0897	1.0000	0.9997
10000	0.1	700	99.912	600.096	0.0898	98.028	446.237	-544.603	0.0861	1.0000	0.9999
10000	0.1	900	100.029	800.009	0.0897	81.377	658.279	-739.731	0.0000	1.0000	0.9999
10000	0.2	100	200.065	-100.061	0.1604	164.103	-68.794	-95.302	0.1604	1.0000	0.9997
10000	0.2	200	200.059	0.000	0.1518	155.390	0.000	-155.410	0.1518	1.0000	0.9999
10000	0.2	500	199.520	300.444	0.1598	161.310	186.333	-347.808	0.1599	1.0000	0.9994
10000	0.2	700	199.145	500.883	0.1599	180.146	262.031	-442.156	0.1599	1.0000	0.9995
10000	0.2	900	200.580	699.412	0.1594	141.904	458.720	-600.538	0.1594	1.0000	0.9998
10000	0.5	100	501.472	-401.507	0.2499	259.865	-190.983	-68.823	0.1616	1.0000	0.9997
10000	0.5	200	500.368	-300.426	0.2486	245.870	-261.280	15.391	0.1146	1.0000	0.9998
10000	0.5	500	500.007	0.000	0.2117	249.793	0.000	-250.012	0.2410	1.0000	0.9999
10000	0.5	700	499.940	200.066	0.2493	235.275	89.695	-324.969	0.2770	1.0000	0.9999
10000	0.5	900	500.382	399.648	0.2485	251.767	-242.897	-8.960	0.1286	1.0000	0.9999
100000	0.1	100	99.999	0.000	0.0916	91.458	0.000	-91.445	0.0914	0.9987	1.0000
100000	0.1	200	99.785	100.206	0.0900	92.087	78.567	-170.652	0.0901	1.0000	1.0000
100000	0.1	500	99.928	400.066	0.0898	89.997	323.300	-413.309	0.0000	1.0000	1.0000
100000	0.1	700	100.282	599.709	0.0897	90.318	484.312	-574.632	0.0000	1.0000	1.0000
100000	0.1	900	99.760	800.253	0.0898	91.791	638.105	-729.899	0.0000	1.0000	1.0000
100000	0.2	100	200.145	-100.158	0.1598	163.133	-50.142	-112.988	0.1701	1.0000	1.0000
100000	0.2	200	200.000	0.000	0.1575	159.871	0.000	-159.927	0.1579	1.0000	1.0000
100000	0.2	500	200.067	299.910	0.1596	161.809	182.952	-344.745	0.1611	1.0000	1.0000
100000	0.2	700	200.262	499.737	0.1594	160.823	303.623	-464.435	0.1596	1.0000	0.9999
100000	0.2	900	199.702	700.294	0.1595	162.129	415.435	-577.522	0.1599	1.0000	1.0000
100000	0.5	100	500.038	-400.052	0.2486	247.920	-258.995	11.133	0.1182	1.0000	1.0000
100000	0.5	200	499.951	-299.957	0.2487	246.630	12.877	-259.508	0.2496	1.0000	1.0000
100000	0.5	500	499.989	0.000	0.2438	251.301	0.000	-251.332	0.2484	0.9987	1.0000
100000	0.5	700	500.543	199.458	0.2478	249.037	-260.772	11.759	0.1180	1.0000	1.0000
100000	0.5	900	499.699	400.301	0.2489	249.727	-250.404	0.697	0.1236	1.0000	1.0000

Tabela 2.7. Continuação. Parâmetros dos modelos que descrevem a evolução temporal estimada da média e variância da efusão de um gás ideal.

N_s	f	n_0	\hat{a}_0	\hat{a}_1	\hat{t}_m	\hat{b}_0	\hat{b}_1	\hat{b}_2	\hat{t}_s	R_m^2	R_s^2
1000000	0.1	100	100.001	0.000	0.0901	90.453	0.000	-90.453	0.0900	0.9987	1.0000
1000000	0.1	200	99.931	100.069	0.0898	89.598	82.080	-171.676	0.0898	1.0000	1.0000
1000000	0.1	500	99.961	400.031	0.0898	90.836	320.084	-410.919	0.0898	1.0000	1.0000
1000000	0.1	700	100.022	599.988	0.0897	89.856	484.235	-574.093	0.0000	1.0000	1.0000
1000000	0.1	900	100.002	799.997	0.0897	88.551	646.303	-734.863	0.0896	1.0000	1.0000
1000000	0.2	100	200.097	-100.097	0.1596	158.933	-56.694	-102.241	0.1597	1.0000	1.0000
1000000	0.2	200	200.001	0.000	0.1588	159.849	0.000	-159.846	0.1588	0.9987	1.0000
1000000	0.2	500	200.008	299.990	0.1595	159.630	182.210	-341.833	0.1595	1.0000	1.0000
1000000	0.2	700	199.857	500.153	0.1595	158.776	305.759	-464.551	0.1596	1.0000	1.0000
1000000	0.2	900	199.965	700.038	0.1595	159.087	425.965	-585.034	0.1595	1.0000	1.0000
1000000	0.5	100	499.872	-399.875	0.2487	249.930	3.854	-253.793	0.2489	1.0000	1.0000
1000000	0.5	200	500.054	-300.056	0.2488	250.657	-254.336	3.696	0.1227	1.0000	1.0000
1000000	0.5	500	500.006	0.000	0.2474	250.136	0.000	-250.134	0.2474	0.9987	1.0000
1000000	0.5	700	500.307	199.694	0.2483	248.853	15.590	-264.440	0.2547	1.0000	1.0000
1000000	0.5	900	500.089	399.910	0.2487	249.214	5.089	-254.321	0.2489	1.0000	1.0000

Tabela 2.8. Média $\langle N \rangle$ e variância de $\langle N \rangle$. N é o número de intervalos de tempo necessário para que o processo da efusão de um gás ideal seja ergódico.

f	n_0	nf	$\langle N \rangle$	$\text{VAR}[\langle N \rangle]$
0.1	100	100.00	433000	69356987712
0.1	200	100.00	1695482	23851633229
0.1	500	100.00	5576819	84344552743
0.1	700	100.00	8606599	181041092802
0.1	900	100.00	11497211	219587159997
0.2	100	200.00	1098133	17277641407
0.2	200	200.00	146797	1011763032
0.2	500	200.00	2183790	21674360673
0.2	700	200.00	3614788	31798244699
0.2	900	200.00	5407677	50692626021
0.5	100	500.00	885352	1531525631
0.5	200	500.00	621678	1059213918
0.5	500	500.00	46618	69892648
0.5	700	500.00	438977	1111475610
0.5	900	500.00	753735	1357810370

2.4. Técnicas para Redução da Variância

Freqüentemente uma amostra aleatória de uma variável aleatória X deve ser empregada com o objetivo de estimar um ou vários parâmetros (desconhecidos) associados com a distribuição de probabilidade de X . Os princípios gerais de inferência estatística (Hoel, 1980) consideram que a primeira propriedade que um estimador deve apresentar é o da convergência para o valor real do parâmetro quando o tamanho da amostra aumenta. Esta é a denominada propriedade de não-tendenciosidade. Considerando-se uma variável aleatória X associada a um modelo que depende de um parâmetro θ , se X_1, \dots, X_N representa uma amostra aleatória de tamanho N de X e $t(X_1, \dots, X_N)$ uma função qualquer da amostra escolhida como estimador de θ , esta função é chamada uma estatística, uma variável aleatória cujo valor é inteiramente determinados pelos valores amostrais. Para um dado conjunto de valores observados x_1, \dots, x_N , o estimador $t(x_1, \dots, x_N)$ é simplesmente um número obtido a partir dos cálculos realizados sobre os valores observados. Define-se que:

$$\hat{\theta} = t(X_1, \dots, X_N) \quad (2.88)$$

é um estimador não-tendencioso do parâmetro θ se $E[\hat{\theta}] = \theta$, para todo θ . A propriedade de não-tendenciosidade preconiza que a variável aleatória $\hat{\theta}$ é modelada por uma distribuição cuja média é o parâmetro estimado θ .

Supondo-se que $\hat{\theta}_1$ e $\hat{\theta}_2$ são 2 estimadores não-tendenciosos do mesmo parâmetro θ , surge o problema em decidir qual dos 2 estimadores deve ser adotado. Como os 2 estimadores são não-tendenciosos sabe-se que as distribuições de cada um dos estimadores é centrado no verdadeiro valor θ , entretando podem apresentar um comportamento diferente em torno da média. A decisão a ser tomada pode ser realizada comparando-se a variância dos 2 estimadores, estimada em relação à média de cada um dos estimadores de θ , adotando-se o estimador que apresentar mínima variância. Esta é a definição do denominado estimador não-tendencioso de mínima variância.

Quando comparam-se estimadores tendenciosos e não-tendenciosos deve-se adotar um critério que considere tanto a tendenciosidade como a variância. A medida comumente usada consiste em comparar o erro quadrático médio (EQM) de cada um dos estimadores, definido por:

$$EQM[\hat{\theta}] = E[(\hat{\theta} - \theta)^2]. \quad (2.89)$$

O critério estabelece que deve-se adotar o estimador que apresentar o mínimo erro quadrático médio.

O método de simulação Monte Carlo é usado para solucionar, por representação, problemas de determinação de parâmetros de hipotéticas populações, sendo que, por meio do uso de seqüências de números aleatórios são construídas amostras da população, que são usadas para determinar estimativas estatísticas dos parâmetros (Fill e outros, 2006). Geralmente é possível desenvolver mais de uma formulação com o método de Monte Carlo para solucionar um mesmo problema. O critério usado para decidir a melhor formulação também é fundamentado no estimador de mínima variância (ou do erro quadrático médio). Na literatura encontram-se descritas inúmeras técnicas usadas em simulação Monte Carlo que tem por objetivo reduzir a variância dos estimadores (Rubinstein, 1981; Ross, 1997; Schoenmakers e outros, 2002; Pandey e Sarkar, 2002). Na seqüência são apresentadas e demonstrados o potencial de uso de algumas destas técnicas, as quais serão usadas nos subseqüentes capítulos desta tese.

2.4.1. Importância Amostral

Considera-se que $\mathbf{X} = (X_1, \dots, X_n)$ representa um vetor de variáveis aleatórias relacionadas por uma função densidade de probabilidade conjunta $f_{\mathbf{X}}(\mathbf{x})$. Usando-se o método de Monte Carlo pretende-se estimar o seguinte parâmetro:

$$\theta = E_f[h(\mathbf{X})] = \int h(\mathbf{x})f_{\mathbf{X}}(\mathbf{x})d\mathbf{x}, \quad (2.90)$$

que representa uma integral em n dimensões; sendo que E_f representa o operador valor esperado em relação a função densidade conjunta $f(\mathbf{x})$.

O cálculo dos valores de $h(\mathbf{X})$, para estimar θ , através do método de Monte Carlo de simulação direta do vetor aleatório \mathbf{X} , pode ser ineficiente (geralmente necessita de grande tempo de processamento para ser determinado), quando: (i) existe dificuldade para simular o vetor aleatório \mathbf{X} com função densidade $f_{\mathbf{X}}(\mathbf{x})$; (ii) a variância de $h(\mathbf{X})$ é grande; ou (iii) existe uma combinação de (i) e (ii).

Considerando-se uma outra função densidade de probabilidade conjunta $g_{\mathbf{X}}(\mathbf{x})$ tal que $g_{\mathbf{X}}(\mathbf{x}) = 0$ sempre que $f_{\mathbf{X}}(\mathbf{x}) = 0$, pode-se multiplicar e dividir o integrando de (2.90) por $g_{\mathbf{X}}(\mathbf{x})$, resultando no seguinte estimador para θ :

$$\theta = \int \frac{h(\mathbf{x})f_{\mathbf{X}}(\mathbf{x})}{g_{\mathbf{X}}(\mathbf{x})} g_{\mathbf{X}}(\mathbf{x})d\mathbf{x}, \quad (2.91)$$

esta integral pode ser interpretada como:

$$\theta = E_g \left[\frac{h(\mathbf{X})f_{\mathbf{X}}(\mathbf{X})}{g_{\mathbf{X}}(\mathbf{X})} \right], \quad (2.92)$$

sendo que E_g representa o operador valor esperado em relação a função densidade conjunta $g(\mathbf{x})$.

Pela expressão (2.92) o parâmetro θ definido pela integral (2.90) pode ser estimado gerando-se sucessivamente valores do vetor aleatório \mathbf{X} com função densidade $g_{\mathbf{X}}(\mathbf{x})$ para serem usados no cálculo do valor médio dos valores de $h(\mathbf{X})f_{\mathbf{X}}(\mathbf{X})/g_{\mathbf{X}}(\mathbf{X})$. Escolhendo-se uma função densidade $g_{\mathbf{X}}(\mathbf{x})$ de maneira tal que a variável aleatória $h(\mathbf{X})f_{\mathbf{X}}(\mathbf{X})/g_{\mathbf{X}}(\mathbf{X})$ tenha uma pequena variância, a aproximação determinada considerando-se (2.92), é definida como decorrente da importância amostral, podendo resultar num estimador eficiente (com menor variância e geralmente é determinado com o uso de menos tempo de processamento) para o parâmetro θ .

Ilustra-se o procedimento descrito solucionando-se a seguinte integral em 1 dimensão:

$$H = \int_0^1 \frac{dx}{1+x^2}. \quad (2.93)$$

O resultado desta integral pode ser determinado analiticamente obtendo-se o valor exato: $H=\pi/4$.

No caso da integral (2.93) define-se $h(x) = 1/(1+x^2)$. Esta integral pode ser solucionada pelo método de Monte Carlo considerando-se as seguintes funções densidade de probabilidade:

$$f_X(x) = 1, \quad \text{e} \quad (2.94)$$

$$g_X(x) = \frac{1-0.55x}{0.725}, \quad (2.95)$$

válidas para $0 \leq x \leq 1$.

A escolha da função densidade (2.94) é decorrente da definição do problema e corresponde a distribuição de probabilidades uniforme definida no intervalo $[0,1]$. A função densidade (2.95) foi determinada considerando-se a expressão (2.96), sugerida por Ross (1997), para realizar a seleção de distribuições de probabilidades unidimensionais, para conquistar importância amostral:

$$g_X(x) = \frac{\exp(x)f_X(x)}{E_f[\exp(tX)]}, \quad (2.96)$$

sendo t um parâmetro a ser arbitrado, situado no intervalo $[-\infty, \infty]$. Substituindo-se (2.94) em (2.96) e desenvolvendo-se, resulta:

$$g_X(x) = \frac{t \exp(tx)}{\exp(t) - 1}. \quad (2.97)$$

Analisando-se (2.97) verifica-se que uma escolha conveniente para t encontra-se no intervalo $[-1, 0]$. De forma que pode-se aproximar $\exp(tx)$ por $1 - tx$. Fazendo-se esta substituição em (2.97), e aplicando-se a definição de probabilidade, resulta:

$$g_X(x) = \frac{2(1 + tx)}{t + 2}. \quad (2.98)$$

Obtêm-se (2.95) substituindo-se em (2.98) $t = -0.55$. Este valor foi escolhido porque minimiza a variância da variável aleatória $m(X)$, definida por:

$$m(X) = \frac{h(x)f_X(x)}{g_X(x)} = \frac{t + 2}{2(1 + tX)(1 + X^2)}. \quad (2.99)$$

Na tabela 2.9 apresentam-se os resultados determinados pelos métodos de Monte Carlo aplicados para solucionar a integral (2.93), considerando-se os estimadores definidos pelos valores esperados:

$$H_1 = E_f[h(X)], \quad (2.100)$$

$$H_2 = E_g[m(X)]. \quad (2.101)$$

Tabela 2.9. Avaliação da integral (2.93) pelo método de Monte Carlo considerando-se 2 funções densidade de probabilidade. Resultado exato $H = \pi/4 \approx 0.78539816$.

N_s	$H_1 = E_f[h(x)]$	$\text{VAR}[H_1]$	$H_2 = E_g[m(x)]$	$\text{VAR}[H_2]$
10	0.74036364	0.04029615	0.79627411	0.00129110
20	0.75404711	0.03319329	0.79311622	0.00233782
50	0.78212405	0.02178058	0.78695096	0.00249028
100	0.78029295	0.01642615	0.78451094	0.00205900
200	0.76980865	0.01108705	0.78667737	0.00132059
500	0.77316800	0.00721620	0.78614993	0.00084389
1000	0.78253359	0.00511665	0.78516361	0.00061593
2000	0.78406031	0.00362529	0.78532321	0.00043624
5000	0.78711508	0.00228407	0.78511225	0.00027557
10000	0.78705863	0.00160955	0.78514140	0.00019542
100000	0.78555239	0.00050825	0.78538138	0.00006103
1000000	0.78510114	0.00016079	0.78541181	0.00001927

O estimador H_1 é definido considerando-se a geração de variáveis aleatórias uniformes no intervalo $[0,1]$, e o estimador H_2 gerando-se variáveis aleatórias distribuídas segundo o modelo (2.95), usando-se a seguinte expressão:

$$x = \frac{1 - (1 - 0.7975u)}{0.55}, \quad (2.102)$$

sendo u um número aleatório uniforme entre $[0,1]$.

Os resultados apresentados na tabela 2.9 comprovam uma ampla superioridade das estimativas determinadas com o estimador H_2 , em termos de convergência e mínima variância. Pode-se constatar que a variância da estimativa obtida com H_1 , quando $N_S = 1\,000\,000$ é obtida pela estimativa obtida com H_2 , quando $N_S \approx 10\,000$. Sendo N_S o número de simulações realizadas.

2.4.2. Variáveis Correlacionadas

O uso de variáveis aleatórias correlacionadas na definição de estimadores baseados em simulação Monte Carlo apresenta vantagens quando pretende-se estimar relações com a seguinte forma:

$$r(\rho) = \frac{\delta\phi(\rho)}{\phi(0)}, \quad (2.103)$$

sendo $\phi(\rho)$ a estimativa pelo método de Monte Carlo de um parâmetro que depende de um coeficiente ρ ; sendo que $\delta\phi(\rho) = \phi(\rho) - \phi(0)$ representa um desvio absoluto; e $r(\rho)$ corresponde a um desvio relativo.

A expressão para a variância do estimador $r(\rho)$, apresenta a seguinte forma (Kendall e Stuart, 1969):

$$\text{VAR}[r(\rho)] = \frac{E^2[\phi(\rho)]}{E^2[\phi(0)]} \left\{ \frac{\text{VAR}[\phi(\rho)]}{E^2[\phi(\rho)]} + \frac{\text{VAR}[\phi(0)]}{E^2[\phi(0)]} - \frac{2\text{COV}[\phi(\rho), \phi(0)]}{E[\phi(\rho)]E[\phi(0)]} \right\}, \quad (2.104)$$

sendo que:

$$\text{COV}[\phi(\rho), \phi(0)] = R \{ \text{VAR}[\phi(\rho)] \text{VAR}[\phi(0)] \}^{1/2}, \quad (2.105)$$

onde R é o coeficiente de correlação linear entre as variáveis aleatórias $\phi(\rho)$ e $\phi(0)$. O valor de R situa-se no intervalo $[-1, +1]$. Substituindo-se (2.105) em (2.104) e analisando-se a expressão resultante verifica-se que quando $R=1$, obtêm-se um valor mínimo para $\text{VAR}[r(\rho)]$, expresso por:

$$\text{VAR}[r(\rho)] = \frac{E^2[\phi(\rho)]}{E^2[\phi(0)]} \left\{ \frac{\text{VAR}^{1/2}[\phi(\rho)]}{E[\phi(\rho)]} - \frac{\text{VAR}^{1/2}[\phi(0)]}{E[\phi(0)]} \right\}^2. \quad (2.106)$$

Consegue-se obter um coeficiente de correlação linear $R=1$ quando as variáveis aleatórias $\phi(\rho)$ e $\phi(0)$ são totalmente correlacionadas. Com o método de simulação Monte Carlo pode-se obter $R \approx 1$ gerando-se amostras aleatórias correlacionadas para determinar $\phi(\rho)$ e $\phi(0)$. As amostras correlacionadas são estabelecidas usando-se as mesmas seqüências de números aleatórios para estimar $\phi(\rho)$ e $\phi(0)$.

O potencial do uso de amostras correlacionadas é demonstrado através da consideração da seguinte função $\phi(\rho)$, definida por uma integral em 2 dimensões, que depende de um parâmetro ρ :

$$\phi(\rho) = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{|x_1 x_2^3|}{2\pi(1-\rho^2)^{1/2}} \exp\left[-\frac{1}{2(1-\rho^2)}(x_1^2 - 2\rho x_1 x_2 + x_2^2)\right] dx_1 dx_2. \quad (2.107)$$

Esta integral pode ser interpretada como:

$$\phi(\rho) = E[|X_1 X_2^3|], \quad (2.108)$$

sendo o operador valor esperado definido em relação a função densidade de probabilidade da distribuição normal bivariada:

$$f_{X_1, X_2}(x_1, x_2) = \frac{1}{2\pi(1-\rho^2)^{1/2}} \exp\left[-\frac{1}{2(1-\rho^2)}(x_1^2 - 2\rho x_1 x_2 + x_2^2)\right], \quad (2.109)$$

com $-\infty < x_1, x_2 < \infty$.

Soluções exatas podem ser obtidas para a função $\phi(\rho)$, definida em (2.107), por meio da seguinte expressão (Johnson e Kotz, 1976):

$$\phi(\rho) = \frac{2}{\pi} [(1-\rho^2)^{1/2} (2+\rho^2) + 3\rho \arcsen \rho]. \quad (2.110)$$

A relação (2.103) foi estimada para os seguintes valores de ρ : 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4 e 0.5. A evolução dos resultados foi avaliada considerando-se variável o número de simulações realizadas: $N_S = 100, 200, 500, 1000, 2000, 5000, 10000, 100000, 1000000$ e 10000000 . A integral (2.107) foi solucionada por meio de 2 formulações do método de Monte Carlo, através da definição (2.108), conseqüentemente através da geração de seqüências de N_S

variáveis aleatórias segundo o modelo normal bivariado expresso em (2.109). As variáveis aleatórias bivariadas e normalmente distribuídas são geradas por meio das seguintes expressões:

$$x_1 = y_1, \quad x_2 = \rho x_1 + (1 - \rho^2)^{1/2} y_2, \quad (2.111)$$

sendo y_1 e y_2 variáveis aleatórias normais com média zero e variância unitária.

A diferença entre as 2 formulações do método de Monte Carlo encontra-se na geração das seqüências de variáveis aleatórias normais y_1 e y_2 . Na primeira formulação, para cada valor de ρ , a função $\phi(\rho)$ é determinada gerando-se diferentes seqüências de variáveis aleatórias y_1 e y_2 . Na segunda formulação a função $\phi(\rho)$ é estimada considerando-se as mesmas seqüências de variáveis aleatórias y_1 e y_2 , independentemente do valor de ρ . Desta forma consegue-se obter uma correlação máxima entre $\phi(\rho)$ e $\phi(0)$, reduzindo-se consideravelmente a variância do parâmetro $r(\rho)$.

Na tabela 2.10 apresentam-se os resultados determinados para a relação $r(\rho)$, para $\rho = 0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ e 0.5 , em função do número de simulações N_s . São apresentados os resultados exatos e estimados pelas 2 formulações do método de Monte Carlo: (i) $r_1 \equiv r_1(\rho)$ (com variáveis não-correlacionadas); e (ii) $r_2 \equiv r_2(\rho)$ (com variáveis correlacionadas). Analisando-se os resultados pode-se constatar que existe uma grande vantagem em se adotar a segunda formulação, em termos de convergência e mínima variância. Segundo Rubinstein (1981) o uso de seqüências de variáveis correlacionadas é uma das mais simples e poderosa técnica de redução de variância, como demonstrado através do exemplo apresentado.

2.4.3. Método de Amostragem do Hipercubo Latino

Existem diferentes métodos para a realização de amostragens para serem usados por modelos que requerem variáveis aleatórias como parâmetros de entrada. As principais formas de amostragens são: aleatória, estratificada e do hipercubo Latino.

Considera-se a existência de um problema que necessita para ser solucionado de N_s conjuntos de n variáveis de entrada, $\mathbf{X} = (X_1, \dots, X_n)$, representadas por um vetor de variáveis aleatórias relacionadas por uma função densidade de probabilidade conjunta $f_{\mathbf{X}}(\mathbf{x})$.

Usando-se amostragem estratificada, todas as regiões do espaço amostral de \mathbf{X} são representadas por valores de entrada. O espaço amostral S de \mathbf{X} é particionado em I estratos disjuntos S_i . Sendo que $p_i = P[\mathbf{X} \in S_i]$ representa o tamanho de S_i .

Tabela 2.10. Avaliação da relação $r(\rho)=\delta\phi(\rho)/\phi$ definida em (2.103). Soluções exata e pelo Método de Monte Carlo (MMC).

N_s	ρ	Sol. exata	MMC - Variáveis quaisquer		MMC - Var.correlacionadas	
			r_1	VAR[r_1]	r_2	VAR[r_2]
100	0.01	0.00015000	0.31130770	0.50035847	0.00007130	0.00677299
100	0.02	0.00059998	-0.03154352	0.32806881	0.00062906	0.01348013
100	0.03	0.00134990	-0.33348406	0.20193503	0.00167557	0.02012471
100	0.04	0.00239968	-0.20101207	0.24818878	0.00321273	0.02671014
100	0.05	0.00374922	0.27205238	0.45168927	0.00524205	0.03323998
100	0.10	0.01498749	0.95997611	0.83081911	0.02279733	0.06518866
100	0.20	0.05979919	0.06929971	0.32300544	0.09459200	0.12727860
100	0.30	0.13397816	-0.16696917	0.29710334	0.21240909	0.19076666
100	0.40	0.23674646	0.05442007	0.34881743	0.36932626	0.26001040
100	0.50	0.36697766	0.07728909	0.37748719	0.55551675	0.33830932
200	0.01	0.00015000	0.16410688	0.29415683	0.00097019	0.00379969
200	0.02	0.00059998	0.84727933	0.73390982	0.00218414	0.00761560
200	0.03	0.00134990	-0.22685627	0.16764154	0.00364283	0.01144899
200	0.04	0.00239968	-0.14352614	0.19375998	0.00534701	0.01530110
200	0.05	0.00374922	0.22866141	0.29013112	0.00729721	0.01917317
200	0.10	0.01498749	0.58745154	0.46664005	0.02074992	0.03887315
200	0.20	0.05979919	0.24988522	0.26372754	0.06590062	0.08035863
200	0.30	0.13397816	-0.02962150	0.22919788	0.13349408	0.12512286
200	0.40	0.23674646	0.10194932	0.26546725	0.21956000	0.17318771
200	0.50	0.36697766	0.38035439	0.35375132	0.31854376	0.22386740
500	0.01	0.00015000	-0.13518527	0.16177962	0.00198931	0.00263198
500	0.02	0.00059998	0.06536857	0.27946746	0.00424638	0.00528957
500	0.03	0.00134990	-0.41565723	0.10791863	0.00677334	0.00797329
500	0.04	0.00239968	-0.25199951	0.13116293	0.00957206	0.01068362
500	0.05	0.00374922	-0.00839879	0.18360803	0.01264429	0.01342106
500	0.10	0.01498749	-0.00528992	0.21092344	0.03217130	0.02753080
500	0.20	0.05979919	-0.07278206	0.18602890	0.09245726	0.05801306
500	0.30	0.13397816	-0.26284389	0.13727702	0.18067588	0.09168966
500	0.40	0.23674646	-0.05863700	0.18474790	0.29462328	0.12851536
500	0.50	0.36697766	0.29116439	0.27475746	0.43035638	0.16809634
1000	0.01	0.00015000	-0.06216304	0.14129806	0.00015533	0.00198215
1000	0.02	0.00059998	0.06324662	0.19123850	0.00062443	0.00396965
1000	0.03	0.00134990	-0.20258937	0.11860679	0.00140759	0.00596315
1000	0.04	0.00239968	-0.13198039	0.13440172	0.00250539	0.00796331
1000	0.05	0.00374922	-0.00660298	0.15763964	0.00391833	0.00997077
1000	0.10	0.01498749	-0.03499732	0.15709012	0.01572982	0.02013899
1000	0.20	0.05979919	-0.07992887	0.14749196	0.06315274	0.04135225
1000	0.30	0.13397816	-0.08788132	0.14390552	0.14196812	0.06411324
1000	0.40	0.23674646	0.00729914	0.16500766	0.25102209	0.08873707
1000	0.50	0.36697766	0.29973215	0.22016503	0.38831623	0.11533833
2000	0.01	0.00015000	-0.08304946	0.09154015	0.00049820	0.00152267
2000	0.02	0.00059998	-0.11492445	0.09982184	0.00133168	0.00304685
2000	0.03	0.00134990	-0.12034187	0.08900994	0.00249985	0.00457296
2000	0.04	0.00239968	-0.15150293	0.08450281	0.00400238	0.00610142
2000	0.05	0.00374922	-0.03954876	0.10061279	0.00583915	0.00763265
2000	0.10	0.01498749	-0.05338227	0.09606210	0.02005259	0.01534494
2000	0.20	0.05979919	-0.15902043	0.08623050	0.07361996	0.03121634
2000	0.30	0.13397816	0.00801255	0.10765530	0.16028354	0.04802319
2000	0.40	0.23674646	-0.01745385	0.10300743	0.27883072	0.06615963
2000	0.50	0.36697766	0.25336679	0.14950125	0.42693919	0.08597825

Tabela 2.10. Continuação. Avaliação da relação $r(\rho)=\delta\phi(\rho)/\phi$ definida em (2.103). Soluções exata e pelo Método de Monte Carlo (MMC).

N_S	ρ	Sol. exata	MMC - Variáveis quaisquer		MMC - Var. correlacionadas	
			r_1	VAR[r_1]	r_2	VAR[r_2]
5000	0.01	0.00015000	-0.02073294	0.05900485	0.00109326	0.00103159
5000	0.02	0.00059998	0.01240007	0.06677427	0.00188876	0.00206649
5000	0.03	0.00134990	0.01748331	0.06253969	0.00238581	0.00310481
5000	0.04	0.00239968	-0.03768349	0.06182111	0.00258366	0.00414669
5000	0.05	0.00374922	-0.01400434	0.06062753	0.00248160	0.00519223
5000	0.10	0.01498749	-0.03517021	0.05726252	0.00255675	0.01047862
5000	0.20	0.05979919	0.00777744	0.06268947	0.03546647	0.02137811
5000	0.30	0.13397816	0.03459085	0.06442681	0.09868463	0.03275335
5000	0.40	0.23674646	0.20564938	0.08172193	0.19124835	0.04460515
5000	0.50	0.36697766	0.22936314	0.08315368	0.31145202	0.05687191
10000	0.01	0.00015000	0.02430454	0.04233916	0.00051608	0.00071497
10000	0.02	0.00059998	0.02644931	0.04498591	0.00132767	0.00143168
10000	0.03	0.00134990	0.02671959	0.04336685	0.00243536	0.00215022
10000	0.04	0.00239968	0.02782500	0.04424982	0.00383969	0.00287067
10000	0.05	0.00374922	0.03971382	0.04419689	0.00554110	0.00359312
10000	0.10	0.01498749	0.02629319	0.04443438	0.01852031	0.00723799
10000	0.20	0.05979919	0.04998021	0.04524982	0.06693680	0.01472045
10000	0.30	0.13397816	0.09041502	0.04756024	0.14511362	0.02251564
10000	0.40	0.23674646	0.21475821	0.05550082	0.25210195	0.03068140
10000	0.50	0.36697766	0.42928940	0.06939060	0.38612305	0.03926048
100000	0.01	0.00015000	-0.00802814	0.01269853	0.00035279	0.00022430
100000	0.02	0.00059998	-0.00461458	0.01284177	0.00100532	0.00044876
100000	0.03	0.00134990	-0.00018847	0.01297080	0.00195759	0.00067342
100000	0.04	0.00239968	-0.01066788	0.01272214	0.00320955	0.00089830
100000	0.05	0.00374922	-0.01483996	0.01274898	0.00476111	0.00112343
100000	0.10	0.01498749	-0.01574283	0.01254827	0.01700939	0.00225390
100000	0.20	0.05979919	0.05499664	0.01386928	0.06390407	0.00455117
100000	0.30	0.13397816	0.11317162	0.01488671	0.14036793	0.00692503
100000	0.40	0.23674646	0.22395597	0.01692230	0.24559565	0.00941463
100000	0.50	0.36697766	0.37043001	0.01911120	0.37831539	0.01206641
1000000	0.01	0.00015000	-0.00599286	0.00402508	0.00019553	0.00007033
1000000	0.02	0.00059998	-0.00824011	0.00403534	0.00068990	0.00014068
1000000	0.03	0.00134990	-0.01099726	0.00401340	0.00148309	0.00021105
1000000	0.04	0.00239968	-0.00989843	0.00402104	0.00257502	0.00028146
1000000	0.05	0.00374922	-0.01190106	0.00400598	0.00396559	0.00035191
1000000	0.10	0.01498749	0.00498114	0.00411380	0.01539265	0.00070514
1000000	0.20	0.05979919	0.05276927	0.00439707	0.06049579	0.00142042
1000000	0.30	0.13397816	0.11807362	0.00477237	0.13482078	0.00215630
1000000	0.40	0.23674646	0.21911907	0.00531749	0.23751993	0.00292503
1000000	0.50	0.36697766	0.36022056	0.00602331	0.36736449	0.00374122
10000000	0.01	0.00015000	-0.00010897	0.00128552	0.00016308	0.00002232
10000000	0.02	0.00059998	-0.00004608	0.00128632	0.00062559	0.00004465
10000000	0.03	0.00134990	-0.00005674	0.00128470	0.00138751	0.00006699
10000000	0.04	0.00239968	0.00176243	0.00128971	0.00244876	0.00008934
10000000	0.05	0.00374922	0.00464669	0.00129384	0.00380922	0.00011170
10000000	0.10	0.01498749	0.01361573	0.00131269	0.01509401	0.00022382
10000000	0.20	0.05979919	0.05902688	0.00139865	0.05995636	0.00045085
10000000	0.30	0.13397816	0.13002252	0.00152938	0.13412255	0.00068440
10000000	0.40	0.23674646	0.23132846	0.00169889	0.23681019	0.00092833
10000000	0.50	0.36697766	0.36641247	0.00191202	0.36688591	0.00118734

Desta forma pode-se obter N_i amostras aleatórias para cada um dos estratos S_i , de forma tal que

$$N_S = \sum_{i=1}^I N_i. \text{ Quando } I=1 \text{ a amostragem é aleatória.}$$

O método de amostragem do hipercubo Latino é uma extensão do método de amostragem por quotas (McKay e outros, 1979; Owen, 1998). Este método apresenta a mesma característica do método de amostragem estratificada, onde todas as porções de S são amostradas. Para cada uma das variáveis X_u que compõem o vetor X , divide-se a sua amplitude em I estratos com mesma probabilidade marginal $1/I$, sorteando-se uma amostra para cada estrato e para cada variável. Desta forma obtêm-se $X_{u,i}$, $u=1,\dots,n$; $i=1,\dots,I$. Os componentes que definem cada um dos I vetores X_i , $i=1,\dots,I$, são sorteados aleatoriamente. Por este método garante-se que cada um dos componentes é representado de forma totalmente estratificada.

Pelo método de amostragem estratificada necessita-se sortear muitas variáveis para que todos os estratos sejam amostrados. Por exemplo, considerando-se que $n=8$, e dividindo-se cada variável em 20 estratos, o número total de estratos disjuntos resulta: $I = 256 \times 10^8$, necessitando-se definir I vetores com n elementos para representar todos os estratos. Pelo método de amostragem do hipercubo Latino, com 20 vetores garante-se que os n componentes são totalmente estratificados. Realizando simulações numéricas, McKay e outros (1979), concluíram que os valores das médias e variâncias das variáveis de saída de um problema de hidrodinâmica (SOLA-PLOOP), determinados a partir de dados inicializados através do método de amostragem do hipercubo Latino, apresentaram uma ampla superioridade em relação aos demais métodos de amostragem analisados: aleatória e estratificada. Realizando-se amostragens pelo método do hipercubo Latino determinam-se estimadores de mínima variância.

O método de amostragem do hipercubo Latino foi aplicado para solucionar, através do método de simulação Monte Carlo, a seguinte integral em 4 dimensões:

$$V = \int_{x_1^2+x_2^2+x_3^2+x_4^2 \leq 1} dx_1 dx_2 dx_3 dx_4, \quad (2.112)$$

esta integral representa o cálculo do volume de uma esfera com raio unitário em 4 dimensões. A solução exata deste problema pode ser obtido analiticamente (Pathria, 1984): $V=\pi^2/2$.

A integral (2.112) foi solucionada pelo método de Monte Carlo através da realização de amostragem aleatória e pelo hipercubo Latino. Para avaliar a evolução dos resultados foram realizadas simulações com os seguintes números de amostragens: $N_s = 32, 80, 160, 320, 800, 1600, 3200, 8000, 16000, 32000, 80000, 160000, 1600000$ e 16000000 . Explica-se o uso de valores para N_s como múltiplos de 16 devido a adoção de $I=16$ na aplicação do método do hipercubo Latino.

Os resultados obtidos pelas 2 formulações do método de Monte Carlo são apresentados na tabela 2.11, onde identifica-se como V_1 as soluções determinadas com amostragem aleatória e V_2 as soluções estimadas pela amostragem do hipercubo Latino. Pode-se concluir que a qualidade dos resultados estimados pela amostragem do hipercubo Latino são superiores aos obtidos pela amostragem aleatória (em termos de convergência e de mínima variância).

Tabela 2.11. Avaliação da integral (2.112) pelo método de Monte Carlo considerando-se 2 métodos de amostragem. Resultado exato $V=\pi^2/2 \approx 4.93480220$.

N_s	V_1	$\text{VAR}[V_1]$	V_2	$\text{VAR}[V_2]$
32	5.00000000	1.31101106	6.00000000	0.70710678
80	3.60000000	0.74699398	5.60000000	0.66932802
160	4.40000000	0.56480085	5.60000000	0.40496913
320	4.55000000	0.40349063	5.10000000	0.28195744
800	5.08000000	0.26332869	5.08000000	0.18727520
1600	5.08000000	0.18620150	5.15000000	0.13955286
3200	5.04000000	0.13138493	4.93500000	0.09112560
8000	4.91800000	0.08253884	4.91200000	0.05455742
16000	4.92400000	0.05838355	4.92600000	0.03876240
32000	4.90650000	0.04124252	4.95200000	0.02786302
80000	4.92120000	0.02610579	4.92700000	0.01739696
160000	4.89100000	0.01842792	4.91940000	0.01233817
1600000	4.93211000	0.00584102	4.93614000	0.00389836
16000000	4.93824900	0.00184773	4.93512200	0.00123336

2.4.4. Análise de uma Treliça Simples pelo Método de Monte Carlo

Considera-se a estrutura esquematizada na figura 2.4 submetida por cargas aleatórias L_1 e L_2 . As variáveis aleatórias L_1 e L_2 são distribuídas uniformemente nos intervalos: $0 \leq L_1 \leq b_1$ e $0 \leq L_2 \leq b_2$, respectivamente. As barras AB e BC, podem suportar esforços máximos de compressão iguais a R_1 e R_2 , respectivamente. Este problema tem por objetivo demonstrar os benefícios que são obtidos, com a implementação dos conceitos de importância amostral, uso de variáveis correlacionadas e realização de amostragem pelo método do hipercubo latino para estimar pelo método de Monte Carlo (Kaviski e Cumin, 2005), a seguinte relação:

$$r = \frac{\delta p}{p}, \quad (2.113)$$

sendo $p \equiv p(\theta, \phi)$ a probabilidade da treliça projetada com ângulos θ e ϕ não suportar o carregamento solicitado; $\delta p = p(\theta', \phi') - p(\theta, \phi)$, sendo $\theta' = \theta + \Delta\theta$ e $\phi' = \phi + \Delta\phi$ os ângulos com que as estruturas foram construídas; $\Delta\theta$ e $\Delta\phi$ são pequenos erros nos ângulos, que podem ser cometidos durante a construção da treliça; e r pode ser definido como o desvio relativo entre a probabilidade da treliça romper quando construída com ângulos θ' e ϕ' e a probabilidade da treliça romper quando construída com ângulos θ e ϕ .

Figura 2.4. Diagrama esquemático de uma treliça simples composta por 2 barras e submetida por cargas aleatórias. Problema proposto por Stark e Nicholls (1972).

Usando-se as leis da estática os valores das cargas L_1 e L_2 podem ser usadas para determinar os esforços U_1 e U_2 com que as barras AB e BC, respectivamente, são submetidas:

$$U_1 = \frac{L_1 \cos \theta - L_2 \sin \theta}{\sin(\phi - \theta)}, \quad (2.114)$$

$$U_2 = \frac{L_2 \sin \phi - L_1 \cos \phi}{\sin(\phi - \theta)}. \quad (2.115)$$

A função densidade de probabilidade conjunta de U_1 e U_2 relaciona-se com a função de densidade de probabilidade conjunta de L_1 e L_2 , através da seguinte relação:

$$f_{U_1, U_2}(u_1, u_2) = |J| f_{L_1, L_2}(l_1, l_2), \quad (2.116)$$

sendo $|J| = \sin(\phi - \theta)$ o módulo do Jacobiano da transformação e $f_{L_1, L_2}(l_1, l_2) = 1/(b_1 b_2)$. Substituindo-se estas relações em (2.116), resulta:

$$f_{U_1, U_2}(u_1, u_2) = \frac{\sin(\phi - \theta)}{b_1 b_2}. \quad (2.117)$$

As variáveis aleatórias U_1 e U_2 estão relacionadas através da função densidade de probabilidade (2.117) somente na região interna do polígono formado pelos pontos P_1, \dots, P_4 , que estão representados na figura 2.5. Externamente a este polígono a função densidade de probabilidade conjunta de U_1 e U_2 é igual a 0. As expressões das coordenadas dos pontos P_1, \dots, P_4 são apresentadas na tabela 2.12.

Tabela 2.12. Coordenadas dos pontos do polígono que delimita a região em que as variáveis aleatórias U_1 e U_2 estão relacionadas pela função (2.117).

Ponto	u_1	u_2
P_1	$-b_2 \sin(\theta) / \sin(\phi - \theta)$	$b_2 \sin(\phi) / \sin(\phi - \theta)$
P_2	$[b_1 \cos(\theta) - b_2 \sin(\theta)] / \sin(\phi - \theta)$	$[b_2 \sin(\phi) - b_1 \cos(\phi)] / \sin(\phi - \theta)$
P_3	$b_1 \cos(\theta) / \sin(\phi - \theta)$	$-b_1 \cos(\phi) / \sin(\phi - \theta)$
P_4	0	0

Figura 2.5. Representação genérica do polígono em que $f_{U_1, U_2}(u_1, u_2) \neq 0$.

A probabilidade da estrutura romper, quando construída com barras que admitem limites máximos de compressão R_1 e R_2 , e submetida aos esforços aleatórios U_1 e U_2 em cada uma das barras, é definida por:

$$P[U_1 > R_1 \cup U_2 > R_2] = P[U_1 > R_1] + P[U_2 > R_2] - P[U_1 > R_1 \cap U_2 > R_2], \quad (2.118)$$

sendo que $p \equiv p(\theta, \phi) \equiv P[U_1 > R_1 \cup U_2 > R_2]$. Os eventos que aparecem do lado direito da expressão (2.118) estão identificadas na figura 2.5: $U_1 > R_1$ na região hachurada com linhas verticais; $U_2 > R_2$ na região hachurada com linhas horizontais; e $U_1 > R_1 \cap U_2 > R_2$ na região hachurada com linhas verticais e horizontais.

Expressões analíticas para determinação de $P[U_1 > R_1 \cup U_2 > R_2]$ podem ser obtidas a partir da integração da função densidade de probabilidade conjunta de U_1 e U_2 . Devido a falta de regularidade no polígono em que a expressão (2.117) é aplicável, a dedução de expressões analíticas tratáveis para a probabilidade de rompimento da treliça requer a realização de um trabalho algébrico muito grande. O resultado exato de $P[U_1 > R_1 \cup U_2 > R_2]$ pode ser determinado numericamente calculando-se a parcela da área do polígono formado pelos pontos P_1, \dots, P_4 , para cada um dos eventos que compõem o lado direito da expressão (2.118), resultando:

$$P[U_1 > R_1 \cup U_2 > R_2] = [A(U_1 > R_1) + A(U_2 > R_2) - A(U_1 > R_1 \cap U_2 > R_2)] \sin(\phi - \theta) / (b_1 b_2), \quad (2.119)$$

sendo que $A(E)$ representa a área correspondente ao evento E que encontra-se dentro do polígono P_1, \dots, P_4 (ver ilustração na figura 2.5).

A determinação de $P[U_1 > R_1 \cup U_2 > R_2]$ pelo método de Monte Carlo pode ser obtida aplicando-se o seguinte algoritmo:

- (i) Definir o número de simulações N_S . Fazer $i=0$ e $m=0$.
- (ii) Fazer $i=i+1$.
- (iii) Gerar as variáveis aleatórias l_1 e l_2 , distribuídas uniformemente nos intervalos $[0, b_1]$ e $[0, b_2]$, respectivamente.
- (iv) Determinar: $u_1 = (b_1 \cos \theta - b_2 \sin \theta) / \cos(\phi - \theta)$.
- (v) Se $u_1 > R_1$, então fazer $m=m+1$; e saltar para o passo (viii).
- (vi) Determinar: $u_2 = (b_2 \sin \phi - b_1 \cos \phi) / \cos(\phi - \theta)$.
- (vii) Se $u_2 > R_2$, então fazer $m=m+1$.
- (viii) Se $i = N_S$, então seguir para o passo (ix); senão retornar para o passo (ii).
- (ix) Estimar $P[U_1 > R_1 \cup U_2 > R_2] \approx m / N_S$.

A relação (2.113) foi determinada exatamente através de procedimento numérico e pelo método de Monte Carlo, para os 6 conjuntos de parâmetros apresentados na tabela 2.13 e considerando-se: $b_1 = 1$, $b_2 = 2$, $\Delta\theta = -1.0, -0.5, 0.0, 0.5, 1.0$, e $\Delta\phi = -1.0, -0.5, 0.0, 0.5, 1.0$. As diferenças finitas $\Delta\theta$ e $\Delta\phi$, representam ângulos expressos em graus ($^\circ$). O método de Monte Carlo foi aplicado com o algoritmo anteriormente apresentado (MMCC - Método de Monte Carlo Comum) e considerando-se os conceitos de importância amostral, uso de variáveis correlacionadas e amostragem pelo método do hipercubo latino (MMCA - Método de Monte Carlo Adaptado). Para cada conjunto de parâmetros apresentado na tabela 2.13 são obtidos 25 resultados para a relação (2.113).

A aplicação do MMCC foi simplesmente realizada com o algoritmo descrito anteriormente, considerando-se no item (iii) diferentes seqüências de números aleatórios uniformes, aplicado com $N_S = 100\ 000$. Pelo denominado MMCA aplicou-se o mesmo algoritmo (adotando-se $N_S = N'_S = 10\ 000$) considerando-se no item (iii) as mesmas seqüências de números aleatórios para determinar os 25 resultados para a expressão (2.118), como descrito em 2.4.2 (uso de variáveis correlacionadas) e também a realização de sorteios considerando o método de amostragem do hipercubo latino (como descrito em 2.4.3). A determinação da distribuição de probabilidades que leva em consideração o conceito de importância amostral foi realizada com o auxílio das N'_S simulações obtidas para os 25 resultados a serem determinados.

Como sugerido por Rubinstein (1981) a identificação da distribuição de probabilidades caracterizada como de importância amostral foi determinada com o uso do próprio método de

simulação Monte Carlo (considerando-se amostragem pelo método do hiperculo Latino e o uso de variáveis correlacionadas). O seguinte procedimento foi aplicado:

- (i) Subdividem-se as amplitudes das variáveis L_1 e L_2 em 10 intervalos, resultando numa rede formada por 100 células.
- (ii) São realizadas amostragens pelo método do hiperculo Latino com seqüências de variáveis correlacionadas em cada uma das células ($N'_S/100$) e computa-se o número de amostras, que em cada célula contribuem no cálculo da probabilidade definida em (2.118) para, pelo menos algum dos 25 resultados, os quais são usados na determinação da relação (2.113). Estes cálculos são realizados com aplicação do algoritmo anteriormente descrito.
- (iii) Aplica-se novamente a algoritmo descrito anteriormente, gerando-se amostras somente nas células em que pelo menos um dos resultados (como descrito no item anterior) fosse utilizado no cálculo da probabilidade definida em (2.118). Esta é a distribuição de probabilidade conjunta, que substitui a função definida em (2.117), sendo considerada como a distribuição de importância amostral. O número de simulações N_S em que realiza-se esta segunda aplicação do algoritmo de Monte Carlo é estimado proporcionalmente em relação ao número de células selecionadas como de importância amostral (deve-se descontar o número N'_S de simulações realizadas na primeira fase do processo). Os valores de N_S , assim determinados, são apresentados na tabela 2.13, para cada um dos casos analisados. Nesta tabela também são apresentados os valores dos coeficientes de correlação resultantes, entre as variáveis L_1 e L_2 , que caracterizam a distribuição conjunta e de importância amostral.

Os resultados obtidos exatamente e pelas 2 formulações do método de Monte Carlo são apresentados na tabela 2.14. Em termos de convergência e de mínima variância os resultados obtidos por MMCA são superiores aos obtidos por MMCC. Adicionalmente deve-se considerar que os resultados estimados pelo MMCA utilizam um número inferior de simulações, em relação ao número de simulações usados, nas estimativas determinadas por MMCC.

Tabela 2.13. Parâmetros considerados na análise da treliça simples.

Caso	θ (°)	ϕ (°)	R_1	R_2	N_S	CORR(L_1, L_2)
1	30.0	45.0	2.0	2.0	67600	-0.30043
2	45.0	75.0	2.0	2.0	54100	0.15640
3	30.0	45.0	2.0	1.0	81100	-0.12551
4	45.0	75.0	2.0	1.0	76600	0.09939
5	30.0	45.0	3.0	3.0	44200	-0.26134
6	45.0	75.0	3.0	3.0	32500	0.31709

Tabela 2.14. Avaliação da relação $r = \delta p(\theta', \phi') / p$ do problema da treliça simples. Soluções exata e pelo Método de Monte Carlo (MMCC e MMCA).

Caso	θ'	ϕ'	Sol. exata	-----	MMCC	-----	-----	MMCA	-----
------	-----------	---------	------------	-------	------	-------	-------	------	-------

	($^{\circ}$)	($^{\circ}$)		r_1	VAR[r_1]	r_2	VAR[r_2]
1	29.0	44.0	-0.0228657	-0.0213072	0.0059116	-0.0229334	0.0009710
	29.0	44.5	-0.0473772	-0.0406536	0.0058480	-0.0466370	0.0009920
	29.0	45.0	-0.0709550	-0.0678758	0.0057576	-0.0705828	0.0012016
	29.0	45.5	-0.0936091	-0.0857516	0.0056977	-0.0928999	0.0013619
	29.0	46.0	-0.1153492	-0.1076471	0.0056237	-0.1152830	0.0014983
	29.5	44.0	0.0139041	0.0125817	0.0060219	0.0120169	0.0008326
	29.5	44.5	-0.0113273	-0.0007190	0.0059788	-0.0123911	0.0007077
	29.5	45.0	-0.0356243	-0.0347386	0.0058675	-0.0353244	0.0008660
	29.5	45.5	-0.0589967	-0.0583660	0.0057893	-0.0590281	0.0011056
	29.5	46.0	-0.0814544	-0.0845752	0.0057016	-0.0816093	0.0012844
	30.0	44.0	0.0509566	0.0554902	0.0061595	0.0504006	0.0010794
	30.0	44.5	0.0250107	0.0230065	0.0060555	0.0230434	0.0007203
	30.0	45.0	0.0000000	0.0000000	0.0000000	0.0000000	0.0000000
	30.0	45.5	-0.0240852	-0.0196078	0.0059172	-0.0239678	0.0007175
	30.0	46.0	-0.0472548	-0.0469608	0.0058271	-0.0470552	0.0009934
	30.5	44.0	0.0882892	0.0932353	0.0062789	0.0878158	0.0014500
	30.5	44.5	0.0616338	0.0638562	0.0061861	0.0607008	0.0011904
	30.5	45.0	0.0359145	0.0381373	0.0061041	0.0361387	0.0009078
	30.5	45.5	0.0111217	0.0121242	0.0060204	0.0114007	0.0006978
	30.5	46.0	-0.0127544	-0.0159804	0.0059290	-0.0125671	0.0008110
2	31.0	44.0	0.1258997	0.1259804	0.0063812	0.1265516	0.0017714
	31.0	44.5	0.0985395	0.1026471	0.0063084	0.0982041	0.0015407
	31.0	45.0	0.0721164	0.0660131	0.0061930	0.0709129	0.0012928
	31.0	45.5	0.0466208	0.0496078	0.0061408	0.0465710	0.0010377
	31.0	46.0	0.0220430	0.0265033	0.0060668	0.0227573	0.0009819
	44.0	74.0	-0.0173595	-0.0140390	0.0071260	-0.0171816	0.0006375
	44.0	74.5	-0.0274445	-0.0352524	0.0070383	-0.0270960	0.0007965
	44.0	75.0	-0.0374808	-0.0347210	0.0070405	-0.0375397	0.0009324
	44.0	75.5	-0.0474703	-0.0523915	0.0069669	-0.0477909	0.0010465
	44.0	76.0	-0.0574147	-0.0593888	0.0069377	-0.0578015	0.0011448
	44.5	74.0	0.0016156	-0.0104517	0.0071408	0.0011069	0.0003587
	44.5	74.5	-0.0086112	-0.0158990	0.0071183	-0.0086389	0.0004540
	44.5	75.0	-0.0187886	-0.0201949	0.0071006	-0.0187699	0.0006657
	44.5	75.5	-0.0289185	-0.0350753	0.0070390	-0.0290211	0.0008235
	44.5	76.0	-0.0390028	-0.0411869	0.0070136	-0.0389835	0.0009495
	45.0	74.0	0.0206846	0.0228521	0.0072771	0.0204543	0.0007087
	45.0	74.5	0.0103173	0.0014172	0.0071895	0.0101068	0.0004956
	45.0	75.0	0.0000000	0.0000000	0.0000000	0.0000000	0.0000000
	45.0	75.5	-0.0102691	-0.0147033	0.0071232	-0.0108288	0.0005077
	45.0	76.0	-0.0204920	-0.0246678	0.0070821	-0.0207190	0.0006987
45.5	74.0	0.0398461	0.0369353	0.0073343	0.0391279	0.0009891	
45.5	74.5	0.0293394	0.0208149	0.0072688	0.0287323	0.0008434	
45.5	75.0	0.0188835	0.0139947	0.0072410	0.0188180	0.0006792	
45.5	75.5	0.0084763	0.0038973	0.0071997	0.0078208	0.0004355	
45.5	76.0	-0.0018840	0.0021701	0.0071926	-0.0015160	0.0003686	
46.0	74.0	0.0590986	0.0558459	0.0074107	0.0565261	0.0011988	
46.0	74.5	0.0484538	0.0417626	0.0073538	0.0472856	0.0010916	
46.0	75.0	0.0378604	0.0328609	0.0073178	0.0370584	0.0009617	
46.0	75.5	0.0273164	0.0232507	0.0072787	0.0269275	0.0008157	
46.0	76.0	0.0168199	0.0028344	0.0071953	0.0165800	0.0006369	

Tabela 2.14. Continuação. Avaliação da relação $r = \delta p(\theta', \phi') / p$ do problema da treliça simples. Soluções exata e pelo Método de Monte Carlo (MMCC e MMCA).

Caso	θ' ($^{\circ}$)	ϕ' ($^{\circ}$)	Sol. exata	----- r_1	MMCC VAR[r_1]	----- r_2	MMCA VAR[r_2]
------	-----------------------------	---------------------------	------------	----------------	----------------------	----------------	----------------------

3	29.0	44.0	-0.0111489	-0.0125928	0.0037148	-0.0120648	0.0006495
	29.0	44.5	-0.0217991	-0.0267477	0.0036981	-0.0226392	0.0005912
	29.0	45.0	-0.0319039	-0.0379906	0.0036846	-0.0322565	0.0006998
	29.0	45.5	-0.0414662	-0.0431974	0.0036783	-0.0422661	0.0007969
	29.0	46.0	-0.0504891	-0.0536110	0.0036654	-0.0509735	0.0008712
	29.5	44.0	0.0055230	0.0028734	0.0037326	0.0049420	0.0006285
	29.5	44.5	-0.0055331	-0.0071931	0.0037211	-0.0064325	0.0004554
	29.5	45.0	-0.0160453	-0.0189181	0.0037074	-0.0166931	0.0005075
	29.5	45.5	-0.0260162	-0.0284061	0.0036961	-0.0269223	0.0006411
	29.5	46.0	-0.0354489	-0.0350207	0.0036882	-0.0358493	0.0007438
	30.0	44.0	0.0223749	0.0181275	0.0037498	0.0213841	0.0006792
	30.0	44.5	0.0109161	0.0040498	0.0037340	0.0104332	0.0004812
	30.0	45.0	0.0000000	0.0000000	0.0000000	0.0000000	0.0000000
	30.0	45.5	-0.0103761	-0.0147912	0.0037123	-0.0104175	0.0004614
	30.0	46.0	-0.0202150	-0.0278276	0.0036968	-0.0209291	0.0006479
	30.5	44.0	0.0394057	0.0402854	0.0037740	0.0385949	0.0007998
	30.5	44.5	0.0275472	0.0256484	0.0037581	0.0267183	0.0006560
	30.5	45.0	0.0162302	0.0117250	0.0037427	0.0160498	0.0005058
	30.5	45.5	0.0054522	0.0053804	0.0037355	0.0047538	0.0004434
	30.5	46.0	-0.0047897	-0.0083695	0.0037197	-0.0048008	0.0006021
4	31.0	44.0	0.0566144	0.0535339	0.0037881	0.0560410	0.0009636
	31.0	44.5	0.0443591	0.0393983	0.0037731	0.0433016	0.0008419
	31.0	45.0	0.0326441	0.0322052	0.0037653	0.0324448	0.0007249
	31.0	45.5	0.0214670	0.0172211	0.0037488	0.0204898	0.0005754
	31.0	46.0	0.0108252	0.0050333	0.0037351	0.0101037	0.0006315
	44.0	74.0	-0.0088326	-0.0076931	0.0035633	-0.0092932	0.0003694
	44.0	74.5	-0.0101926	-0.0096746	0.0035616	-0.0106716	0.0003956
	44.0	75.0	-0.0115461	-0.0102963	0.0035610	-0.0117684	0.0004152
	44.0	75.5	-0.0128932	-0.0109373	0.0035605	-0.0129393	0.0004351
	44.0	76.0	-0.0142343	-0.0080427	0.0035630	-0.0142732	0.0004567
	44.5	74.0	-0.0029872	0.0006022	0.0035704	-0.0031422	0.0002485
	44.5	74.5	-0.0043909	-0.0047984	0.0035658	-0.0046985	0.0002633
	44.5	75.0	-0.0057879	0.0013987	0.0035711	-0.0060620	0.0002988
	44.5	75.5	-0.0071783	-0.0045653	0.0035660	-0.0075590	0.0003335
	44.5	76.0	-0.0085624	-0.0047402	0.0035658	-0.0086706	0.0003569
	45.0	74.0	0.0028870	0.0056532	0.0035747	0.0024900	0.0002346
	45.0	74.5	0.0014400	0.0052258	0.0035743	0.0011264	0.0001651
	45.0	75.0	0.0000000	0.0000000	0.0000000	0.0000000	0.0000000
	45.0	75.5	-0.0014333	0.0013599	0.0035710	-0.0019268	0.0001814
	45.0	76.0	-0.0028601	-0.0015347	0.0035686	-0.0034683	0.0002546
	45.5	74.0	0.0087898	0.0110733	0.0035792	0.0077072	0.0003393
	45.5	74.5	0.0072998	0.0103545	0.0035786	0.0065067	0.0003116
	45.5	75.0	0.0058171	0.0114036	0.0035794	0.0053358	0.0002820
	45.5	75.5	0.0043413	0.0073628	0.0035761	0.0039426	0.0002422
	45.5	76.0	0.0028721	0.0098883	0.0035782	0.0025345	0.0002388
	46.0	74.0	0.0147205	0.0181253	0.0035849	0.0142288	0.0004625
	46.0	74.5	0.0131881	0.0134046	0.0035811	0.0124353	0.0004320
	46.0	75.0	0.0116630	0.0176979	0.0035846	0.0108642	0.0004035
	46.0	75.5	0.0101450	0.0107625	0.0035789	0.0095303	0.0003776
	46.0	76.0	0.0086339	0.0133269	0.0035810	0.0081667	0.0003493

Tabela 2.14. Continuação. Avaliação da relação $r = \delta p(\theta', \phi') / p$ do problema da treliça simples. Soluções exata e pelo Método de Monte Carlo (MMCC e MMCA).

Caso	θ'	ϕ'	Sol. exata	MMCC		MMCA	
	(°)	(°)		r_1	VAR[r_1]	r_2	VAR[r_2]
	29.0	44.0	-0.0692518	-0.0651602	0.0126045	-0.0728827	0.0019016
	29.0	44.5	-0.1191126	-0.1160597	0.0121377	-0.1182543	0.0022375

5	29.0	45.0	-0.1644001	-0.1603774	0.0117277	-0.1655944	0.0025757
	29.0	45.5	-0.2051633	-0.1966871	0.0113891	-0.2040522	0.0027925
	29.0	46.0	-0.2414680	-0.2424309	0.0109586	-0.2392452	0.0029561
	29.5	44.0	0.0194752	0.0165643	0.0133460	0.0189649	0.0013211
	29.5	44.5	-0.0350345	-0.0162352	0.0130495	-0.0379777	0.0014009
	29.5	45.0	-0.0849667	-0.0559456	0.0126885	-0.0852698	0.0019352
	29.5	45.5	-0.1303699	-0.1418385	0.0118996	-0.1308815	0.0023370
	29.5	46.0	-0.1712922	-0.1681659	0.0116552	-0.1703956	0.0026052
	30.0	44.0	0.1136733	0.1227512	0.0142970	0.1140292	0.0024696
	30.0	44.5	0.0545454	0.0725099	0.0138486	0.0552621	0.0016733
	30.0	45.0	0.0000000	0.0000000	0.0000000	0.0000000	0.0000000
	30.0	45.5	-0.0500111	-0.0225976	0.0129918	-0.0530056	0.0015524
	30.0	46.0	-0.0955360	-0.0941202	0.0123394	-0.0976090	0.0020565
	30.5	44.0	0.2132991	0.2260860	0.0152113	0.2139428	0.0035312
	30.5	44.5	0.1495812	0.1671786	0.0146913	0.1508546	0.0028871
	30.5	45.0	0.0904517	0.1126591	0.0142072	0.0909833	0.0021831
	30.5	45.5	0.0358624	0.0514480	0.0136598	0.0356251	0.0014161
	30.5	46.0	-0.0142344	0.0040588	0.0132331	-0.0155560	0.0012257
	31.0	44.0	0.3183135	0.3268978	0.0160944	0.3180334	0.0044862
	31.0	44.5	0.2500319	0.2724879	0.0156187	0.2496159	0.0038699
6	31.0	45.0	0.1863453	0.1970162	0.0149551	0.1852314	0.0032466
	31.0	45.5	0.1272055	0.1431549	0.0144783	0.1270885	0.0026225
	31.0	46.0	0.0725650	0.0715226	0.0138398	0.0734108	0.0020576
	44.0	74.0	-0.0540798	-0.0639179	0.0174244	-0.0565217	0.0018465
	44.0	74.5	-0.1017382	-0.0773328	0.0172505	-0.1027494	0.0024279
	44.0	75.0	-0.1491665	-0.1380943	0.0164582	-0.1496803	0.0028527
	44.0	75.5	-0.1963735	-0.1980667	0.0156683	-0.1962276	0.0031756
	44.0	76.0	-0.2433678	-0.2379167	0.0151385	-0.2427110	0.0034281
	44.5	74.0	0.0214375	0.0487276	0.0188727	0.0221228	0.0012265
	44.5	74.5	-0.0267851	-0.0063129	0.0181676	-0.0274297	0.0013060
	44.5	75.0	-0.0747749	-0.0518840	0.0175801	-0.0775575	0.0021388
	44.5	75.5	-0.1225408	-0.1215230	0.0166750	-0.1226343	0.0026229
	44.5	76.0	-0.1700916	-0.1860327	0.0158275	-0.1700767	0.0030042
	45.0	74.0	0.0973285	0.1108700	0.0196636	0.1016624	0.0026760
	45.0	74.5	0.0485465	0.0718090	0.0191671	0.0478900	0.0017913
	45.0	75.0	0.0000000	0.0000000	0.0000000	0.0000000	0.0000000
	45.0	75.5	-0.0483200	-0.0524758	0.0175725	-0.0503197	0.0017480
	45.0	76.0	-0.0964224	-0.0816729	0.0171941	-0.0971228	0.0023679
	45.5	74.0	0.1735876	0.1449990	0.0200958	0.1800512	0.0036858
	45.5	74.5	0.1242510	0.1400671	0.0200334	0.1288363	0.0030494
	45.5	75.0	0.0751526	0.0877885	0.0193704	0.0779412	0.0023177
	45.5	75.5	0.0262833	0.0144013	0.0184335	0.0262148	0.0013115
	45.5	76.0	-0.0223659	-0.0370882	0.0177713	-0.0234015	0.0012350
	46.0	74.0	0.2502088	0.2550799	0.0214807	0.2521100	0.0044926
	46.0	74.5	0.2003226	0.2071414	0.0208792	0.2038363	0.0039610
	46.0	75.0	0.1506772	0.1451963	0.0200983	0.1550512	0.0033839
	46.0	75.5	0.1012635	0.0907477	0.0194081	0.1063939	0.0027434
	46.0	76.0	0.0520723	0.0623397	0.0190464	0.0540281	0.0019082

2.5. Sumário

A precisão do método de Monte Carlo é limitada pelo tempo de computação disponível e por essa razão, muitas vezes é pouco usado como técnica instrumental, em aplicações práticas. Tipicamente o método é usado para estudar comportamentos assintóticos de um sistema e para calcular os parâmetros das leis assintóticas. Como regra geral para reduzir os erros causados pelas imprecisões nas leis assintóticas, é necessário empregar longos vetores de dados e que geralmente necessitam de longos tempos de processamento para obter-se o comportamento assintótico. Existem várias formas para aumentar a precisão dos cálculos. A forma mais trivial consiste em usar computadores mais velozes e realizar processamentos que exigem tempos de computações mais longos. Muitas vezes é possível desenvolver algoritmos mais eficientes e propor métodos para reduzir o tempo de processamento para atingir-se o comportamento assintótico do processo analisado. Algumas vezes a precisão pode ser aumentada pelo uso de leis assintóticas mais precisas reduzindo-se simultaneamente o tamanho dos vetores dos dados.

Neste capítulo foram apresentados métodos que visam: (i) aumentar a precisão dos resultados obtidos quando o método de Monte Carlo é aplicado; e (ii) minimizar o uso de recursos computacionais. As técnicas usadas para redução de variância geralmente são fundamentadas em princípios simples, mas que reduzem o tempo de processamento em muitas vezes, em relação aos métodos formulados sem levar em consideração estes procedimentos.

Os métodos para geração de variáveis aleatórias que foram usados nos problemas solucionados neste capítulo e nos capítulos subsequentes são descritos nos apêndices A e B. Os geradores de números pseudo-aleatórios usados nesta tese são identificados, nestes apêndices, pelas funções *ranmpb* e *rdesrg*.

As formulações descritas neste capítulo, as quais fundamentam-se no método de simulação Monte Carlo serão usadas nos capítulos subsequentes para atingirem os objetivos propostos nesta tese. No capítulo 4 são simulados experimentos sobre: (i) o fluxo de massa num canal; e (ii) o fluxo de calor entre placas planas e paralelas. As investigações são realizadas considerando-se gases poliatômicos (nitrogênio, monóxido de carbono e metano) no regime de Knudsen sob o efeito de campos magnéticos externos. Nestas análises são usadas as formulações do método de Monte Carlo que foram descritas nos itens 2.3 (evolução temporal de médias e variâncias) e 2.4 (técnicas para redução de variância). No capítulo 5, com o método DSMC (descrito no item 2.2), simula-se o experimento em que ocorre o fenômeno do torque termomagnético (efeito Scott) exercido pelo gás nitrogênio (Scott, Sturmer e Willianson, 1967).

Através de vários exemplos numéricos apresentados neste capítulo todas as formulações dos métodos de Monte Carlo que serão usadas nesta tese foram verificadas e validadas. As aplicações

realizadas com as técnicas de redução de variância apresentaram vantagens significativas quando comparadas com o método clássico de simulação Monte Carlo. Em geral, com o uso das técnicas para redução de variância, o tempo de processamento necessário para obter-se resultados equivalentes em precisão, aos resultados determinados com os métodos clássicos de simulação, é reduzido em mais de 85%.

Capítulo 3

Interações de Gases com Superfícies Sólidas

3.1. Introdução

Neste capítulo apresenta-se um resumo do estudo realizado sobre os conceitos e modelos matemáticos usados para simular as interações de gases com superfícies sólidas. O objetivo principal do capítulo consiste em descrever o modelo selecionado para realizar as simulações com o método de Monte Carlo para atender os propósitos desta tese. O modelo matemático selecionado possibilita a representação dos aspectos dinâmicos da interação entre moléculas e superfícies, que são necessárias para reproduzir as mudanças que ocorrem na quantidade de movimento tangencial de moléculas, quando aplicado para simular gases poliatômicos com movimento de rotação.

O modelo matemático adotado é descrito através de uma formulação dependente de 4 parâmetros livres. Estes parâmetros descrevem os seguintes aspectos da interação de moléculas com superfícies sólidas: reflexão parcialmente difusa, acomodação da energia translacional e rotacional com a superfície sólida, e transferência de energia entre o movimento de translação e o movimento interno de rotação. A sensibilidade dos 4 parâmetros do modelo matemático, na caracterização do fenômeno da polarização da quantidade de movimento angular molecular, é demonstrada através de resultados obtidos em simulações realizadas no capítulo 4, usando-se o método de Monte Carlo.

3.2. Conceitos e Definições

No escoamento de gases ao redor de corpos sólidos ou dentro de regiões contornadas por um ou mais corpos sólidos, a equação de Boltzmann deve ser acompanhada por condições de contorno, as quais descrevem a interação das moléculas do gás com as paredes do corpo sólido. Nestas interações encontram-se as origens do arrasto e da sustentação exercida pelo gás no corpo e a transferência de calor entre o gás e o contorno sólido. O arrasto é definido como o componente da força, paralela à velocidade de aproximação, que o gás exerce sobre o corpo. A sustentação é o componente da força do gás sobre o corpo, normal à velocidade relativa de aproximação. O estudo das interações entre gases e superfícies pode ser entendido como uma ponte entre a teoria cinética dos gases e a física do estado sólido, sendo uma área de pesquisa que encontra-se em desenvolvimento (Cercignani, 2000).

A principal fonte de dados experimentais é fornecida pelas amostras das moléculas reemitidas quando fluxos combinados de raios laser e moléculas são bombardeados em superfícies (Luntz e outros, 1982; Mödl e outros, 1985; Jacobs e outros, 1989). Conceitualmente os experimentos que envolvem o uso de técnicas de bombardeamento para o estudo do espalhamento e de reações de átomos e moléculas com superfícies sólidas são muito simples. Um feixe de átomos ou moléculas num estado inicial bem definido são projetados numa superfície bem definida e o tempo de residência, ângulo, velocidade, massa e a distribuição dos estados internos dos átomos e moléculas que saem da superfície são medidas. Os elementos que envolvem um experimento incluem a preparação dos feixes e o tempo de modulação, montagem das amostras para controle do ângulo incidente e temperatura, caracterização da superfície, e conhecimento sobre o produto analisado. Uma ampla variedade de técnicas são geralmente usadas para definir cada um dos elementos considerados na realização dos experimentos de espalhamento de feixes. Descrições das principais técnicas que comumente são usadas são apresentados por Barker e Auerbach (1985).

As primeiras investigações experimentais sobre a polarização (distribuição anisotrópica) da quantidade de movimento angular molecular produzida na interação entre moléculas e superfícies foram realizadas indiretamente, através do estudo dos efeitos de campos magnéticos em gases no regime de Knudsen. Os tipos de polarizações da quantidade de movimento angular molecular investigados são inteiramente dependentes da existência de forças tangenciais. Estes tipos de polarizações foram investigados através da análise do fluxo de massa, num canal prismático, de gases no regime de Knudsen (Hermans, 1984; Hermans e outros, 1986, 1991; Horne e outros, 1988, 1989; van der Tol, 1985, 1986).

Gases no regime de Knudsen apresentam baixa densidade, sendo que, as propriedades de transporte podem ser completamente determinadas pelas interações existentes entre as moléculas e as superfícies. São caracterizados por $K_n \gg 1$, sendo K_n o número de Knudsen, definido como a razão entre o livre caminho médio (distância média que uma partícula pode se mover entre sucessivos encontros) e alguma dimensão relevante do aparelho onde é realizado o experimento. Em função do coeficiente de viscosidade μ , da pressão p , da temperatura T e da massa molecular m do gás, pode-se estimar o livre caminho médio (Cercignani, 2000):

$$\lambda = (\mu / p) \sqrt{2kT / m}. \quad (3.1)$$

O efeito pode ser visualizado no movimento de gases, no regime de Knudsen, realizado entre duas placas paralelas (ver ilustração na figura 3.1). Durante a colisão com uma superfície, o estado rotacional da molécula pode influenciar a velocidade tangencial de saída da parede (de forma semelhante ao do fenômeno que ocorre no contato de uma esfera com movimento de rotação sobre o solo). Para o entendimento deste efeito, considera-se a ocorrência de duas sucessivas colisões

com a ausência de campo magnético. Através do acoplamento entre a velocidade tangencial e a quantidade de movimento angular, a primeira colisão pode produzir uma polarização na quantidade de movimento angular após a saída da molécula. Pelo processo reverso, esta polarização, numa segunda colisão, pode influenciar a velocidade de saída. Com a existência de um campo magnético externo, a direção da quantidade de movimento angular após a primeira colisão é alterada pela precessão durante o tempo em que ocorre o movimento livre entre as duas colisões. Conseqüentemente, a velocidade tangencial após a segunda colisão é também alterada (Horne e Hermans, 1989). A precessão é consequência direta do momento magnético \mathbf{M} que é associado com a quantidade de movimento angular molecular \mathbf{J} . O efeito analisado foi previsto em Moscou, em 1980, por Borman e outros, e verificado experimentalmente em Leiden, em 1983, por van der Tol e outros (Hermans e outros, 1986).

Figura 3.1. Representação elementar do movimento de rotação de uma esfera ilustrando o efeito do campo magnético num fluxo de Knudsen (Hermans, Horne e Kuscer, 1991).

Nos casos extremos de espalhamento em superfícies, especular e difuso, não existe o efeito causado pelo campo magnético externo. No caso especular a velocidade tangencial é conservada não tendo relação com o estado rotacional; os tipos de polarizações produzidas em espalhamento especular, observados, no fluxo de calor entre placas, em gases no regime de Knudsen (Borman e outros, 1983) e em experimentos com feixes moleculares (Luntz e outros, 1982), não influenciam a

velocidade tangencial e não desempenham um papel importante em gases, no regime de Knudsen. No caso de espalhamento difuso a distribuição da velocidade de saída é simétrica em relação ao eixo normal à superfície, e a velocidade tangencial média anula-se, não possuindo relação com o estado rotacional.

Sitz e outros (1988) realizaram a primeira medida direta da orientação da quantidade de movimento angular produzida no espalhamento de N_2 na superfície de um cristal simples Ag(111). A palavra orientação é usada para definir a direção preferencial do vetor quantidade de movimento angular da molécula. Na figura 3.2 apresenta-se uma ilustração do tipo de orientação observada sobre a quantidade de movimento angular. Nesta figura o plano do papel é o plano de espalhamento, ou seja o plano contém o feixe incidente, o feixe espalhado e a superfície normal. O laser investigado é propagado dentro da página e define a direção da orientação. Moléculas girando no sentido horário tem o vetor \mathbf{J} apontando para dentro da página e moléculas girando no sentido anti-horário apresentam um vetor \mathbf{J} apontando para fora da página.

Figura 3.2. Ilustração conceitual do tipo de orientação medida da quantidade de movimento angular para moléculas de N_2 (Sitz, Kummel e Zare, 1988).

Geralmente encontram-se dificuldades na realização de investigações teóricas sobre as interações de gases com superfícies, devido principalmente, pela falta de conhecimento da estrutura das camadas da superfície do corpo sólido e conseqüentemente do potencial de interação das moléculas do gás com as moléculas do sólido. Na interação de gases com superfícies sólidas pode ocorrer o

fenômeno da adsorção, que consiste da ligação de partículas a uma superfície. A adsorção deve ser distinguida da absorção, quando o gás penetra através do corpo sólido após a ocorrência do contato. Quando uma molécula atinge uma superfície, ela pode ser adsorvida e também formar vínculos químicos dissociados, tornar-se ionizada ou substituir as moléculas da superfície. O estado das camadas da superfície não depende somente da temperatura, mas também da rugosidade e das impurezas existentes. A quantidade de impurezas presente nas superfícies pode ser variável com o tempo, podendo tornar a ser purificada com os impactos das moléculas do gás ou pelo aquecimento da superfície. Em geral, camadas adsorventes podem existir, nestes casos, as interações das moléculas com as superfícies também dependem da distribuição das moléculas incidentes sobre os elementos das superfícies.

A dinâmica do espalhamento de moléculas em superfícies em geral pode ser classificada em dois tipos de processos (Mödl e outros, 1985): (i) Espalhamento direto-inelástico, em que a troca de energia entre as partículas que colidem e o sólido é dominada por colisões diretas e as moléculas não são totalmente acomodadas com o potencial atrativo. A duração desta interação é tipicamente da ordem de um período de vibração. (ii) Captura e adsorção, quando as moléculas que colidem perdem completamente a energia cinética inicial e durante um período podem formar vínculos com a superfície, podendo posteriormente serem ativadas termicamente e serem liberadas como gás. Neste caso a partícula pode passar um tempo infinitamente longo na superfície, dependendo da intensidade do potencial governante da interação e da temperatura da superfície.

A distinção entre os dois processos pode ser realizada com base na medida do tempo de residência na superfície e pela investigação das propriedades do movimento translacional das moléculas que saem da superfície, registrando-se a velocidade angular ou a sua distribuição. Análises completas exigem que também determine-se a distribuição do estado interno das moléculas. Revisões bibliográficas sobre a dinâmica de espalhamento gás-superfície são apresentadas por: Barker e Auerbach (1985); Bogdonov e outros (1995); e Billing (2000).

Em geral uma molécula que colide com uma superfície com velocidade c' é reemetida desta, com velocidade c . Esta velocidade pode ser rigorosamente determinada somente se o contato da molécula com a parede for calculado exatamente. A realização deste cálculo em geral é dificultada, porque depende de um grande número de detalhes, tais como as localizações e as velocidades de todas as moléculas da superfície e o conhecimento preciso do potencial de interação. Por esta razão é mais conveniente considerar o problema em termos de uma densidade de probabilidade (núcleo de espalhamento) $R(x, c \rightarrow c')$ para uma molécula que colide com uma superfície com velocidade entre c' e $c' + dc'$ no ponto x e no instante t é reemetida praticamente no mesmo ponto com velocidade entre c e $c + dc$ após um intervalo de tempo τ (tempo de residência na superfície). Se $R(x, c \rightarrow c')$ é conhecido, então pode-se facilmente representar as condições de contorno para a

função de distribuição $f(\mathbf{x}, \mathbf{c}, t)$. Com o auxílio da figura 3.3 ilustra-se estes conceitos, mostrando-se que a velocidade \mathbf{c} da molécula reemetida não é unicamente determinada em função da velocidade incidente (da mesma molécula), após a colisão com uma superfície, com exceção da reflexão especular (linha tracejada).

O problema teórico da interação gás-superfície tem por objetivo relacionar a função de distribuição das partículas que saem da superfície sólida f^R e a função de distribuição das moléculas que incidem na mesma superfície f^I . A relação pode ser escrita numa forma geral como (Sharipov e Seleznev, 1998):

$$f^R(\mathbf{x}, \mathbf{c}) = \frac{H(c_n)}{|c_n|} \int H(-c'_n) |c'_n| R(\mathbf{x}, \mathbf{c}' \rightarrow \mathbf{c}) f^I(\mathbf{x}, \mathbf{c}') d\mathbf{c}', \quad (3.2)$$

sendo \mathbf{c}' e \mathbf{c} as velocidades, incidente e refletida, respectivamente, da molécula; $c_n = \mathbf{c} \cdot \mathbf{n}$ é a componente normal da velocidade \mathbf{c} ; \mathbf{n} é o vetor unitário normal à superfície; $R(\mathbf{x}, \mathbf{c} \rightarrow \mathbf{c}')$ é o núcleo de espalhamento; e $H(x)$ é a função unitária de Heaviside, definida como (Arfken e Weber, 1995):

$$H(x) = \begin{cases} 1, & x > 0, \\ 0, & x < 0. \end{cases} \quad (3.3)$$

Figura 3.3. Diagrama esquemático das possibilidades de reemissão de uma molécula

(Cercignani, 2000).

O núcleo de espalhamento deve satisfazer as condição de normalização e a propriedade de não-negatividade:

$$\int H(c_n)R(\mathbf{x}, \mathbf{c}' \rightarrow \mathbf{c})d\mathbf{c} = 1, \quad (3.4)$$

$$R(\mathbf{x}, \mathbf{c} \rightarrow \mathbf{c}') \geq 0. \quad (3.5)$$

Se a superfície encontra-se em equilíbrio local na temperatura T_s , o núcleo deve satisfazer a propriedade de reciprocidade:

$$H(-c'_n)/c'_n/\exp(-\frac{mc'^2}{2kT_s})R(\mathbf{x}, \mathbf{c}' \rightarrow \mathbf{c}) = H(c_n)/c_n/\exp(-\frac{mc^2}{2kT_s})R(\mathbf{x}, -\mathbf{c} \rightarrow -\mathbf{c}'). \quad (3.6)$$

3.3. Modelos Matemáticos

Em vista das dificuldades encontradas na especificação do núcleo $R(\mathbf{x}, \mathbf{c} \rightarrow \mathbf{c}')$ para descrever o fenômeno físico do processo de interação entre as partículas do gás com a superfície do contorno sólido, diferentes procedimentos, menos físicos em natureza tem sido propostos (Cercignani, 1988). Formulam-se modelos matemáticos para o núcleo de espalhamento $R(\mathbf{x}, \mathbf{c} \rightarrow \mathbf{c}')$, impondo-se que satisfaçam as necessidades físicas básicas expressas pelas equações (3.4), (3.5) e (3.6). Do ponto de vista físico os modelos matemáticos podem ser interpretados como simplificações baseadas em hipóteses arbitrárias, que devem ser verificadas através da comparação dos resultados estimados pelo modelo com os resultados determinados experimentalmente.

O modelo de espalhamento difuso para a interação gás-superfície é um dos mais conhecidos. As partículas refletidas adquirem a temperatura da superfície e são distribuídas segundo uma função Maxwelliana. Por esta razão, o espalhamento difuso é também chamado de modelo de acomodação perfeita. Cálculos realizados com este modelo, para o escoamento de gases rarefeitos, geralmente subestimam os resultados obtidos experimentalmente. Maxwell, em 1879, para eliminar esta discrepância, generalizou este modelo, considerando que somente uma parte (α) das moléculas é refletida difusamente e o restante ($1-\alpha$) é especular. Este modelo é largamente usado, mas contradiz

alguns resultados experimentais relacionados com o efeito da diferença de pressão termomolecular (Sharipov e Seleznev, 1998). O núcleo de espalhamento tem a seguinte forma:

$$R(\mathbf{c}' \rightarrow \mathbf{c}) = (1 - \alpha) \delta(\mathbf{c}' - \mathbf{c} + 2n\mathbf{c}_n) + \alpha \frac{m^2 c_n}{2\pi(kT_s)^2} \exp\left(-\frac{m c'^2}{2kT_s}\right), \quad (3.7)$$

sendo $\delta(\mathbf{x})$ a função impulso unitário (delta de Dirac), definida como tendo as seguintes propriedades (Arfken e Weber, 1995; Jackson, 1998):

$$\delta(\mathbf{x}) = \begin{cases} 0, & \mathbf{x} \neq \mathbf{0}, \\ +\infty, & \mathbf{x} = \mathbf{0}, \end{cases} \quad (3.8)$$

e

$$\int_{\Delta V} \delta(\mathbf{x}) d^3x = \begin{cases} 1 & \text{se } \Delta V \text{ contém } \mathbf{x} = \mathbf{0} \\ 0 & \text{se } \Delta V \text{ não contém } \mathbf{x} = \mathbf{0}. \end{cases} \quad (3.9)$$

Na análise do movimento de gases com o método de simulação direta de Monte Carlo (DSMC) o modelo de Cercignani-Lampis (C-L) geralmente representa adequadamente as interações com superfícies sólidas (Cercignani e Lampis, 1971; Lord, 1995; Sharipov e Seleznev, 1998). O núcleo de espalhamento tem a seguinte forma:

$$R(\mathbf{c}' \rightarrow \mathbf{c}) = \frac{m^2 c_n}{2\pi\alpha_n\alpha_t(2-\alpha_t)(kT_s)^2} \exp\left\{-\frac{m[c_n^2 + (1-\alpha_n)c_n'^2]}{2kT_s\alpha_n}\right\} - \frac{1}{\alpha_t(2-\alpha_t)} \frac{m[c_t - (1-\alpha_t)c_t']^2}{2kT_s} \} I_0\left[\frac{(1-\alpha_n)^{1/2} m c_n c_n'}{\alpha_n kT_s}\right], \quad (3.10)$$

$(0 \leq \alpha_t \leq 2; 0 \leq \alpha_n \leq 1),$

sendo c_t a componente tangencial da velocidade molecular; α_n representa fisicamente o coeficiente de acomodação da parte da energia cinética correspondente ao movimento normal à parede; α_t é o coeficiente de acomodação da quantidade de movimento tangencial; e $I_0(z)$ representa a função modificada de Bessel de primeira espécie e ordem zero, definida por (Arfken e Weber, 1995):

$$I_0(z) = \frac{1}{\pi} \int_0^\pi \exp(z \cos t) dt. \quad (3.11)$$

O coeficiente α_n é definido como a razão da diferença (em valor absoluto) entre os fluxos da energia incidente E^I e emergente E^R e a diferença entre o fluxo da energia incidente e o fluxo da energia E^0 com que as partículas seriam reemitidas se estas estivessem em equilíbrio térmico com a superfície do sólido (Kremer, 1995):

$$\alpha_n = (E^I + E^R) / (E^I + E^0). \quad (3.12)$$

O coeficiente α_t é definido como a fração do fluxo da quantidade de movimento tangencial transferida à parede pela partícula incidente (Kremer, 1995):

$$\alpha_t = (M^I + M^R) / M^I, \quad (3.13)$$

sendo M^I e M^R , os fluxos da quantidade de movimento tangencial, incidente e emergente, respectivamente.

No modelo C-L, as transformações das componentes normal e tangencial das velocidades da molécula na colisão com a superfície, são mutuamente independentes, e o núcleo de espalhamento, ou a função densidade de probabilidade do estado refletido por unidade de volume no espaço de fase, consiste do produto de três termos, um para cada componente. Para superfícies isotrópicas, as componentes tangenciais da velocidade, possuem termos idênticos. A função densidade de probabilidade para uma das componentes da velocidade tangencial ($c_{t,1}$), tem a seguinte forma:

$$P(c'_{t,1} \rightarrow c_{t,1}) = \left[\frac{m}{2\pi kT_S \alpha_t (2 - \alpha_t)} \right]^{1/2} \exp \left\{ -\frac{m[c_{t,1} - (1 - \alpha_t)c'_{t,1}]^2}{2kT_S \alpha_t (2 - \alpha_t)} \right\}, \quad (3.14)$$

esta expressão satisfaz a relação de reciprocidade e a condição de normalização, expressas, respectivamente, por (Lord, 1991a):

$$P(c'_{t,1} \rightarrow c_{t,1}) \exp(-mc'^2_{t,1} / 2kT_S) = P(-c_{t,1} \rightarrow -c'_{t,1}) \exp(-mc^2_{t,1} / 2kT_S), \quad (3.15)$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} P(c'_{t,1} \rightarrow c_{t,1}) dc_{t,1} = 1. \quad (3.16)$$

Como a distribuição das velocidades das moléculas que colidem com uma superfície, tem a propensão de possuir alta velocidade em direção à parede, a parte do núcleo de espalhamento relativo a componente normal da velocidade c_n , satisfaz uma relação de reciprocidade diferente da relação para a componente tangencial (Lord, 1991a):

$$P(c'_n \rightarrow c_n) / c'_n \exp(-mc'^2_n / 2kT_S) = P(-c_n \rightarrow -c'_n) / c_n \exp(-mc^2_n / 2kT_S). \quad (3.17)$$

Considerando-se o mesmo argumento, a condição de normalização tem a seguinte forma:

$$\int_0^{+\infty} P(c'_n \rightarrow c_n) dc_n = 1. \quad (3.18)$$

A função densidade de probabilidade para a componente normal da velocidade (c_n), resulta:

$$P(c'_n \rightarrow c_n) = \frac{c_n m}{kT_S \alpha_n} I_0 \left[\frac{m(1 - \alpha_n)^{1/2} c_n c'_n}{kT_S \alpha_n} \right] \exp \left\{ -\frac{m[c_n^2 + (1 - \alpha_n)c_n'^2]}{2kT_S \alpha_n} \right\}. \quad (3.19)$$

A função densidade de probabilidade para a magnitude da velocidade tangencial é também definida por uma expressão semelhante a esta:

$$P(c'_t \rightarrow c_t) = \frac{m^{1/2}}{(2k\pi T_S)^{1/2} \alpha'_t} I_0 \left[\frac{m(1 - \alpha'_t)^{1/2} c_t c'_t}{kT_S \alpha'_t} \right] \exp \left\{ -\frac{m[c_t^2 + (1 - \alpha'_t)c_t'^2]}{2kT_S \alpha'_t} \right\}, \quad (3.20)$$

sendo $\alpha'_t = \alpha_t (2 - \alpha_t)$ o coeficiente de acomodação para a energia cinética $mc_t^2 / 2$; e $\mathbf{c}_t = (c_t, \phi)$, com $c_t = (c_{t,1}^2 + c_{t,2}^2)^{1/2}$ e ϕ o ângulo azimutal distribuído uniformemente no intervalo $[0, 2\pi]$.

A distribuição C-L foi originalmente aplicada somente para modelar os componentes da velocidade translacional, não existindo referências sobre o seu uso para o tratamento dos graus de liberdade internos. Lord (1991a) concluiu que por meio de uma transformação o modelo C-L pode ser empregado para modelar os componentes normal e tangencial da velocidade translacional, e também para os 2 componentes da velocidade angular de rotação molecular. Esta conclusão pode ser verificada através de uma representação gráfica da função de distribuição de probabilidade C-L (Lord, 1991a), apresentada na figura 3.4.

Figura 3.4. Representação geométrica do modelo de Cercignani-Lampis (Lord, 1991a).

O estado da molécula incidente pode ser representado pelo ponto P localizado no eixo x , e a distância OP medida a partir da origem pode representar a magnitude de c'_n , $c'_t = (c'^2_{t,1} + c'^2_{t,2})^{1/2}$, ou ω' . O ponto Q representa o estado médio da molécula refletida e está situado em OP, de forma que:

$$\frac{OQ}{OP} = (1 - \alpha)^{1/2}, \quad (3.21)$$

sendo α o correspondente coeficiente de acomodação de energia.

O ponto R representa o estado da molécula refletida, sendo que a distribuição deste estado é definida como uma distribuição de Gauss (normal), em 2 dimensões, centrada em Q. Considerando-se o vetor $\mathbf{r} = (r, \theta)$, esta distribuição pode ser definida por:

$$P(\mathbf{r}' \rightarrow \mathbf{r}) = \frac{r}{\pi\alpha} \exp(-r^2 / \alpha), \quad 0 \leq r < \infty, \quad 0 \leq \theta \leq 2\pi, \quad (3.22)$$

sendo r a distância QR e θ o ângulo PQR. A variável θ é distribuída uniformemente no intervalo $[0, 2\pi]$. Analisando-se (3.22) verifica-se que as variáveis r e θ são independentes.

A distância OR representa c_n , $c_t = (c^2_{t,1} + c^2_{t,2})^{1/2}$, ou ω , enquanto que as projeções OM e ON nos eixos x e y , respectivamente, representam $c_{t,1}$ e $c_{t,2}$, ou os 2 componentes da velocidade angular para moléculas diatômicas. Neste último caso as variáveis r e θ são definidas por:

$$r = \{[\omega_1 - (1 - \alpha)^{1/2} \omega']^2 + \omega_2^2\}^{1/2}, \quad (3.23)$$

$$\theta = \arctan\left[\frac{\omega_2}{\omega_1 - (1 - \alpha)^{1/2} \omega'}\right],$$

sendo ω_1 e ω_2 os componentes da velocidade angular.

Para 2 graus de liberdade, a distribuição da energia vibracional refletida após a colisão da molécula com a superfície do contorno sólido, de acordo com o modelo C-L, tem a seguinte forma (Lord, 1991a):

$$P(E'_v \rightarrow E_v) = \frac{1}{kT_s \alpha} I_0 \left[\frac{2[(1 - \alpha)E_v E'_v]^{1/2}}{kT_s \alpha} \right] \exp\left[-\frac{E_v + (1 - \alpha)E'_v}{kT_s \alpha}\right]. \quad (3.24)$$

O modelo C-L transforma-se em reflexão especular quando os dois coeficientes de acomodação são igualados a zero. Quando os dois coeficientes são igualados a um, define-se o modelo de espalhamento difuso com acomodação completa de energia.

Lord (1991a) levantou a questão sobre duas deficiências do modelo C-L: (a) espalhamento difuso com acomodação parcial da energia cinética translacional; e (b) graus de liberdade internos descritos por níveis discretos de energia (por exemplo: acomodação da energia vibracional de moléculas diatômicas modeladas por um oscilador harmônico). Lord (1991a, 1995), apresentou extensões ao modelo C-L para cobrir estas deficiências, que a seguir serão descritas.

(a) Espalhamento difuso com acomodação parcial de energia

Considerando-se o vetor velocidade \mathbf{c} definido em coordenadas esféricas (c, θ, ϕ) , a função densidade de probabilidade conjunta para o espalhamento difuso, com acomodação parcial de energia $\alpha = \alpha_n = \alpha'_n$, é definida por (Lord, 1991a):

$$P(\mathbf{c}' \rightarrow \mathbf{c}) = \frac{\sin 2\theta}{\pi c' \alpha (1 - \alpha)^{1/2}} I_1 \left[\frac{m(1 - \alpha)^{1/2} c c'}{kT_S \alpha} \right] \exp \left\{ -\frac{m[c^2 + (1 - \alpha)c'^2]}{2kT_S \alpha} \right\}, \quad (3.25)$$

com ϕ sendo o ângulo azimutal distribuído uniformemente no intervalo $[0, 2\pi]$. $I_1(z)$ representa a função modificada de Bessel de primeira espécie e ordem 1, definida por (Arfken e Weber, 1995):

$$I_1(z) = \frac{1}{\pi} \int_0^\pi \exp(z \cos t) \cos t dt. \quad (3.26)$$

No caso de $\alpha=0$, resulta no modelo de espalhamento elástico difuso e quando $\alpha=1$ corresponde ao caso de acomodação completa.

Pode-se estender o conceito do modelo para espalhamento difuso, para descrever um espalhamento parcialmente difuso. Neste caso, deve-se considerar uma distribuição de densidade de probabilidade conjunta, para os ângulos polar e azimutal. Considerando-se o vetor unitário $\mathbf{n} = (1, \theta, \phi)$, a probabilidade de transição $P(\mathbf{n}' \rightarrow \mathbf{n})$ do estado inicial \mathbf{n}' para o estado final \mathbf{n} , é definida por uma distribuição elíptica em coordenadas esféricas (Lord, 1995):

$$P(\mathbf{n}' \rightarrow \mathbf{n}) = C \frac{1 - e}{1 - e(\mathbf{n}' \cdot \mathbf{n})}, \quad (3.27)$$

sendo C uma constante de normalização, e a excentricidade da distribuição elíptica, $\mathbf{n}' \cdot \mathbf{n}$ representa o co-seno do ângulo entre os vetores \mathbf{n}' e \mathbf{n} , determinado por:

$$\mathbf{n}' \cdot \mathbf{n} = \cos \theta' \cos \theta + \sin \theta' \sin \theta \cos(\phi' - \phi). \quad (3.28)$$

Lord (1999) generalizou o uso do modelo (3.27) para simular interações entre moléculas diatômicas e superfícies, considerando conjuntamente movimentos de translação e rotação.

(b) Graus de liberdade interno descritos por níveis discretos de energia

Para descrever vibrações moleculares é necessário definir uma distribuição $P(l' \rightarrow l)$, que estabelece a probabilidade de transição do estado inicial de vibração l' , com energia (para o potencial do oscilador harmônico simples com frequência natural ν): $E'_V = (l' + 1/2)h\nu$ (sendo h a constante de Planck), para o estado final l com energia $E_V = (l + 1/2)h\nu$, sendo l' e l números quânticos. A distribuição $P(l' \rightarrow l)$ é definida por (Lord, 1991a):

$$P(l' \rightarrow l) [1 - \exp(-\frac{h\nu}{kT_S})] \exp(-l' \frac{h\nu}{kT_S}) = \frac{1}{\alpha(kT_S)^2} \int_{l'h\nu}^{(l'+1)h\nu} \exp(-\frac{E'_V}{kT_S}) \int_{lh\nu}^{(l+1)h\nu} I_0 \left\{ \frac{2[(1-\alpha)E_V E'_V]^{1/2}}{kT_S \alpha} \right\} \exp[-\frac{E_V + (1-\alpha)E'_V}{kT_S \alpha}] dE_V dE'_V. \quad (3.29)$$

O método descrito restringe-se para o caso de níveis de energia igualmente espaçados e associados com o oscilador harmônico, um meio usado para remover esta restrição consiste em considerar um oscilador não-harmônico para representar a energia vibracional. A distribuição de probabilidades é definida por (Lord, 1995):

$$P(l' \rightarrow l) = \int_{F_{l'-1}}^{F_{l'}} \int_{F_{l-1}}^{F_l} P(F' \rightarrow F) dF \frac{dF'}{\exp(-\frac{E_{l'}}{kT_S})}, \quad (3.30)$$

sendo F a função de distribuição acumulada em equilíbrio, e os níveis discretos de energia determinados por:

$$E_l = (l + 1/2)h\nu[1 - \chi_e(l + 1/2)], \quad (3.31)$$

sendo χ_e o fator de não-harmonicidade.

Estudando o fluxo de gases constituído por moléculas com movimento interno de rotação, Larina e Rykov (1986), propuseram um modelo para representar as condições de contorno em superfícies sólidas, descrito por interações completamente difusas. Neste modelo a função de distribuição das partículas refletidas é definida através de 4 parâmetros livres. Estes parâmetros são relacionados com os coeficientes de acomodação da quantidade de movimento e energia, e as trocas de energia que ocorrem através do movimento de translação e do movimento interno de rotação.

3.4. Modelo Matemático Adotado

O modelo matemático adotado nas investigações realizadas nesta tese deve ser usado com o método de simulação Monte Carlo para representar os aspectos dinâmicos das interações entre moléculas e superfícies, tendo como objetivo reproduzir as mudanças que ocorrem na quantidade de movimento tangencial de moléculas, quando aplicado para simular sistemas que envolvem gases poliatômicos. O modelo matemático adotado foi adaptado dos modelos apresentados por Lord (1995,1999) e por Larina e Rykov (1986), resultando numa formulação dependente de 4 parâmetros. Em aplicações em que se faz uso do método DSMC, deve-se determinar a priori estes parâmetros, de maneira tal que, os efeitos essenciais do fenômeno em análise sejam atingidos.

Na figura 3.5 apresenta-se uma ilustração da geometria do espalhamento que pretende-se modelar (Lüth, 1993). Nesta figura o plano incidente é o plano xz do sistema de coordenadas, sendo x o eixo paralelo à superfície. A partícula incidente é definida pelo vetor \mathbf{c} . A reflexão especular ocorre através do vetor \mathbf{c}' . Num espalhamento inelástico a reflexão pode ser definida pelo vetor \mathbf{c}'' . Quando $\varphi = 0$ o plano de reflexão é o próprio plano incidente.

Figura 3.5. Ilustração da geometria de um experimento de espalhamento (Lüth, 1993).

A distribuição multivariada proposta por Lord (1995, 1999) para modelar a interação entre gases e superfícies nos processos de espalhamento parcialmente difusos, é definida pela expressão:

$$f_{\mathbf{c}''}(\mathbf{c}'') = M \frac{1 - e_L}{1 - e_L \mathbf{c}'' \cdot \mathbf{c}'}, \quad (3.32)$$

sendo que os vetores \mathbf{c}'' e \mathbf{c}' estão situados na superfície de uma hipersfera de dimensão n e raio unitário, e representam direções de reflexão de uma molécula, especular (\mathbf{c}') e parcialmente difusa (\mathbf{c}''); o parâmetro e_L é chamado de excentricidade elíptica (quando $e_L=0$ o modelo representa um processo de espalhamento totalmente difuso, e para $e_L=1$ têm-se o caso de espalhamento puramente especular); e o parâmetro M é definido como o valor máximo de $f_{\mathbf{c}''}(\mathbf{c}'')$. O produto interno $\mathbf{c}'' \cdot \mathbf{c}'$ pode ser interpretado como igual ao co-seno do ângulo φ , identificado na figura 3.5.

A representação definida em (3.32) é usada para geração de vetores aleatórios distribuídos segundo o modelo de Lord multivariado, através do método de aceitação-rejeição. No apêndice E apresenta-se uma análise da distribuição de Lord, onde são enfocados os seguintes assuntos: definição, origem, aplicação, geometria e os métodos usados para geração de variáveis aleatórias.

Com a distribuição de Lord multivariada os graus de liberdade da energia de translação e da energia interna de rotação de moléculas poliatômicas podem ser modelados conjuntamente. Quando $n=6$, pode-se considerar que c_1'', c_2'' e c_3'' , representam as direções dos componentes da energia translacional e c_4'', c_5'' e c_6'' , as direções dos componentes da energia interna de rotação da molécula.

Na descrição do modelo adotado, considera-se uma molécula com centro de massa localizado numa posição \mathbf{x}_t , com velocidade peculiar translacional constante \mathbf{C} e quantidade de movimento angular molecular \mathbf{J}_t (com módulo constante e direção que pode variar com o tempo t) que colide com uma superfície sólida. O ponto em que ocorre o contato da molécula com uma superfície é representado pelo vetor \mathbf{z}_t . Para simplificar os cálculos as moléculas lineares são representadas por discos.

A molécula que colide com a superfície é caracterizada pelos seguintes elementos: massa m ; diâmetro d ; e momento de inércia I . No instante da colisão a molécula move-se com velocidade peculiar translacional constante $\mathbf{C} = (C_1, C_2, C_3)$ e quantidade de movimento angular molecular $\mathbf{J}_t = (\sqrt{2E_R I}, \theta_t, \phi_t)$. O vetor \mathbf{J}_t é definido através de coordenadas esféricas (em relação a um sistema de coordenadas localizado no centro de massa da molécula) com módulo constante determinado em função da energia interna de rotação E_R e momento de inércia I . Nos cálculos apresentados é usado o vetor $\mathbf{j}_t = (1, \theta_t, \phi_t)$, com módulo unitário e com a mesma direção de \mathbf{J}_t .

($\mathbf{j}_t = \mathbf{J}_t / J_t$). Em coordenadas cartesianas retangulares o vetor \mathbf{j}_t é representado por: $\mathbf{j}_t = (\sin\theta_t \cos\phi_t, \sin\theta_t \sin\phi_t, \cos\theta_t)$.

No apêndice C são apresentados os cálculos realizados para determinação da reflexão especular de moléculas lineares e esféricas que podem ocorrer em superfícies planas e cilíndricas. Especificamente são abordados os seguintes assuntos: cálculo do ponto de colisão (z_t) de uma molécula com uma superfície plana ou cilíndrica; determinação da direção especular de reemissão e dos componentes dos vetores velocidade de translação e quantidade de movimento angular que são reemitidos especularmente; considerações sobre a existência de variação temporal da quantidade de movimento angular molecular; redefinição dos componentes dos vetores velocidade de translação e quantidade de movimento angular molecular após a ocorrência de colisões com superfícies.

Na figura 3.6 apresenta-se um diagrama esquemático da colisão de um rotor esférico (exemplificando uma molécula de CH_4) e de um rotor linear (exemplificando as moléculas de N_2 ou do CO), com uma superfície plana (equação $y=0$), denominada genericamente como S . O movimento da molécula é decomposto em 3 componentes: normal ao plano S ; paralelo ao plano S , ao longo da reta resultante da intersecção entre este plano e o plano normal ao eixo de rotação da molécula; e paralelo ao plano S , na direção perpendicular às 2 direções descritas anteriormente. Estas direções são caracterizadas por vetores unitários ortogonais. Sendo \mathbf{e}'_N na direção normal ao plano S , \mathbf{e}'_T e \mathbf{e}'_S paralelos ao plano S .

No instante em que ocorre a colisão da molécula com a superfície representada pelo plano S os componentes do vetor velocidade nas direções \mathbf{e}'_N , \mathbf{e}'_T e \mathbf{e}'_S , são:

$$\begin{aligned} C_N &= \mathbf{C} \cdot \mathbf{e}'_N, \\ C_T &= \mathbf{C} \cdot \mathbf{e}'_T, \\ C_S &= \mathbf{C} \cdot \mathbf{e}'_S. \end{aligned} \tag{3.33}$$

Considerando-se a ocorrência de um choque elástico, em relação aos componentes do vetor velocidade paralelos ao plano S , nada ocorre porque não há choque:

$$C'_T = C_T, \tag{3.34}$$

$$C'_S = C_S. \tag{3.35}$$

O componente do vetor velocidade normal ao plano S é idêntico ao resultado de um choque frontal:

$$C'_N = -C_N, \tag{3.36}$$

sendo C'_N , C'_T e C'_S os componentes do vetor velocidade de translação refletidos.

Figura 3.6. Diagrama esquemático da colisão de: (1) rotor esférico e (2) rotor linear, com uma superfície plana ($y=0$). Os eixos de rotação das moléculas (e_1 e e_2) são perpendiculares ao plano ABC. Os círculos C_1 e C_2 estão no plano ABC.

No modelo de colisão adotado considera-se a hipótese de que parte da energia de rotação molecular pode ser transformada por rolamento em energia de translação. A parcela de energia transformada é controlada por um parâmetro representado por α_{RO} ($0 \leq \alpha_{RO} \leq 1$). Supõem-se que logo após a ocorrência do contato entre a molécula com a superfície plana, a molécula representada por um círculo ou esfera inicia um movimento de rolamento na direção e'_T . Quando a molécula perde o contato com a superfície, devido a reflexão causada pelo choque elástico, parte da energia de rotação é incorporada ao componente da velocidade tangencial C'_T :

$$C'_T = C_T + \alpha_{RO} C_{R,T}, \quad (3.37)$$

sendo $C_{R,T}$ uma parcela da velocidade linear do centro do círculo descrito pela molécula (também para moléculas esféricas, como ilustrado na figura 3.6) em contato com a superfície representada pelo plano S , determinada em função do movimento de rotação da molécula usando-se a seguinte expressão:

$$C_{R,T} = l\omega[(\mathbf{j}_t \cdot \mathbf{e}'_S)\mathbf{e}'_S \times (\mathbf{y}_t - \mathbf{z}_t)] \cdot \mathbf{e}'_T, \quad (3.38)$$

sendo ω o módulo da velocidade angular ($\omega = J_t / I = \sqrt{2E_R / I}$). N caso de moléculas lineares: $l = d / 2$ e $\mathbf{y}_t = \mathbf{x}_t$.

No caso de moléculas esféricas l é igual ao raio do círculo originado pela intersecção da esfera com diâmetro d com o plano pelo ponto de contato da molécula e perpendicular ao eixo de rotação da molécula. Determina-se l solucionando-se a seguinte equação (a demonstração é apresentada no apêndice C):

$$l^2 [1 + (\frac{\mathbf{e}'_L \cdot \mathbf{a}}{\mathbf{j}_t \cdot \mathbf{a}})^2] = \frac{d^2}{4}, \quad (3.39)$$

sendo \mathbf{a} um vetor qualquer paralelo ao plano S , e \mathbf{e}'_L é um vetor unitário definido por:

$$\mathbf{e}'_L = \frac{\mathbf{e}'_T \times \mathbf{j}_t}{|\mathbf{e}'_T \times \mathbf{j}_t|}. \quad (3.40)$$

Considerando-se a geometria do problema (analisado no Apêndice C), das 2 soluções obtidas com (3.39), escolhe-se aquela que satisfaz a seguinte relação:

$$\mathbf{z}_t - \mathbf{x}_t = j\mathbf{j}_t - l\mathbf{e}'_L, \quad (3.41)$$

sendo j uma constante obtida por:

$$j = l \frac{\mathbf{e}'_L \cdot \mathbf{a}}{\mathbf{j}_t \cdot \mathbf{a}}. \quad (3.42)$$

Os componentes relativos ao movimento de rotação da molécula, após a ocorrência da reflexão especular são estimados por:

$$C'_{R,1} = \omega' \mathbf{j}_t \times (\mathbf{x}_t - \mathbf{z}_t) \cdot \mathbf{e}'_1, \quad (3.43)$$

$$C'_{R,2} = \omega' \mathbf{j}_t \times (\mathbf{x}_t - \mathbf{z}_t) \cdot \mathbf{e}'_2, \quad (3.44)$$

$$C'_{R,3} = \omega' \mathbf{j}_t \times (\mathbf{x}_t - \mathbf{z}_t) \cdot \mathbf{e}'_3, \quad (3.45)$$

sendo $\omega' = J'_t / I = \sqrt{2E'_R / I}$. Como:

$$E'_R = \frac{1}{2} m (C'^2 - C'^2) + E_R, \quad (3.46)$$

pode-se usar as equações (3.35), (3.36) e (3.37), para determinar: $C'^2 = C'^2_N + C'^2_T + C'^2_S$.

Os componentes do vetor \mathbf{c}' são determinados através das expressões:

$$\begin{aligned} c'_1 &= \xi' C'_N, & c'_2 &= \xi' C'_T, & c'_3 &= \xi' C'_S, \\ c'_4 &= \xi' C'_{R,1}, & c'_5 &= \xi' C'_{R,2}, & c'_6 &= \xi' C'_{R,3}, \end{aligned} \quad (3.47)$$

sendo $\xi' = [m / (2E')]^{1/2}$. E' é a energia total da molécula, determinada por:

$$E' = E'_T + E'_R = \frac{m}{2} C'^2 + E_R, \quad (3.48)$$

onde E'_T é a parcela da energia translacional da molécula.

O vetor \mathbf{c}'' é determinado empregando-se o método de aceitação-rejeição para a geração de vetores aleatórios distribuídos segundo o modelo de Lord multivariado, empregando-se a definição (3.32). O método de aceitação-rejeição pode ser aplicado considerando-se os seguintes passos:

- (i) Geram-se 6 números aleatórios normais: z_1, \dots, z_6 ; e um número aleatório uniforme u .
- (ii) Determinam-se os valores dos componentes do vetor \mathbf{c}'' , uniformemente distribuídos na superfície de uma hipersfera:

$$c''_j = z_j / r, \quad j = 1, \dots, 6, \quad (3.49)$$

sendo $r = (z_1^2 + \dots + z_6^2)^{1/2}$.

- (iii) Se $u \leq f_{\mathbf{c}''}(\mathbf{c}'') / M$, então aceita-se o vetor \mathbf{c}'' , senão retorna-se ao passo (i).

Considera-se que após a ocorrência da colisão com a superfície S a energia total da molécula pode ser modificada, sendo estimada por (Larina e Rykov, 1986):

$$E'' = E' - \alpha_T (E'_T + kT \ln u_1 - kT \frac{z^2}{2}) - \alpha_R (E'_R + kT \ln u_2). \quad (3.50)$$

Na equação (3.50) os coeficientes α_T e α_R determinam as frações de energia translacional e rotacional que são transferidas para as paredes do canal; E'_T e E'_R representam as parcelas de energia translacional e rotacional do processo de reflexão especular; T é a temperatura da superfície em que ocorre a colisão; u_1 e u_2 são números aleatórios uniformes; e z é um número aleatório normal.

Os componentes dos vetores velocidade translacional e velocidade rotacional, da molécula reemitida, são determinados através das expressões:

$$\begin{aligned} C''_N &= c''_1 / \xi'', & C''_T &= c''_2 / \xi'', & C''_S &= c''_3 / \xi'', \\ C''_{R,1} &= c''_4 / \xi'', & C''_{R,2} &= c''_5 / \xi'', & C''_{R,3} &= c''_6 / \xi'', \end{aligned} \quad (3.51)$$

sendo $\xi'' = [m / (2E'')]^{1/2}$, e E'' é determinado pela expressão (3.50).

Em função dos componentes, determinados pelas expressões (3.51), os vetores velocidade de translação e de rotação são representados, respectivamente, por:

$$\mathbf{C}'' = C''_N \mathbf{e}'_N + C''_T \mathbf{e}'_T + C''_S \mathbf{e}'_S, \quad (3.52)$$

$$\mathbf{C}''_R = C''_{R,1} \mathbf{e}'_1 + C''_{R,2} \mathbf{e}'_2 + C''_{R,3} \mathbf{e}'_3. \quad (3.53)$$

Após a ocorrência da colisão as moléculas deixam a superfície em que houve o contato com velocidade translacional definida pelo vetor \mathbf{C}'' e velocidade tangencial resultante do movimento de rotação molecular \mathbf{C}''_R , com formas expressas em (3.52) e (3.53), respectivamente. Dentro do contexto do problema que estiver sendo examinado por simulação, o movimento de translação deve ser reiniciado, devendo-se conhecer: as coordenadas do centro de massa da molécula \mathbf{x}''_i ; o vetor velocidade de translação \mathbf{C}'' expresso em função dos vetores unitários do sistema de coordenadas do problema em análise $\mathbf{e}'_1, \mathbf{e}'_2$ e \mathbf{e}'_3 ; e a definição do vetor quantidade de movimento angular molecular \mathbf{J}''_i .

A representação do vetor \mathbf{C}'' em função dos vetores unitários $\mathbf{e}'_1, \mathbf{e}'_2$ e \mathbf{e}'_3 , pode ser obtida através das relações:

$$C_1'' = C'' \cdot e_1', \quad C_2'' = C'' \cdot e_2', \quad C_3'' = C'' \cdot e_3'. \quad (3.54)$$

As coordenadas esféricas do vetor J_t'' são determinadas pelas expressões:

$$\cos \theta_t'' = \frac{C_{R,3}''}{C_R''}, \quad (3.55)$$

$$\cos \phi_t'' = \frac{C_{R,1}''}{(C_R''^2 - C_{R,3}''^2)^{1/2}} \quad \text{e} \quad \sin \phi_t'' = \frac{C_{R,2}''}{(C_R''^2 - C_{R,3}''^2)^{1/2}}, \quad (3.56)$$

sendo $C_R''^2 = C_{R,1}''^2 + C_{R,2}''^2 + C_{R,3}''^2$. O módulo do vetor J_t'' é definido por:

$$J_t'' = \frac{2IC_R''}{d}. \quad (3.57)$$

O vetor x_t'' que identifica a posição do centro de massa da molécula, que no caso de moléculas esféricas coincide com o vetor x_t (solução apresentada no apêndice C). No caso de moléculas lineares o vetor x_t'' dever ser estimado, porque com a alteração do vetor quantidade de movimento angular a posição do plano em que situa-se a molécula é alterado. Os cálculos necessários para a determinação do vetor x_t'' são apresentados no apêndice C.

3.5. Sumário

Neste capítulo apresenta-se um resumo do estudo realizado sobre interações de gases com superfícies sólidas, com o objetivo de definir um modelo matemático para solucionar problemas através do método de simulação Monte Carlo. O modelo matemático adotado possibilita a representação dos aspectos dinâmicos da interação entre moléculas e superfícies, que são necessárias para reproduzir as mudanças que ocorrem na quantidade de movimento tangencial de moléculas, quando aplicado para simular gases poliatômicos com movimento de rotação. As deduções das expressões que definem o método adotado são apresentadas nos apêndices C e E.

O modelo matemático adotado para simular as colisões que ocorrem entre as moléculas e as superfícies é descrito através de um processo de espalhamento parcialmente difuso em torno da reflexão especular. Como apresentado no item 3.4, a direção especular depende dos ângulos (θ_t e ϕ_t) que representam o eixo de rotação molecular. Quando o movimento molecular é afetado por campos magnéticos pode-se constatar que os ângulos (θ_t e ϕ_t) são modificados ao longo do tempo através do movimento de precessão molecular (ver no apêndice D) que ocorre no trajeto

percorrido pela molécula e a superfície em que ocorre a colisão. Conseqüentemente os resultados obtidos na determinação da reflexão especular são alterados. De acordo com o modelo de Lord, são determinados diferentes resultados através do processo de aceitação-rejeição usados para determinar os valores dos componentes do vetor velocidade translacional, energia de rotação e coordenadas do eixo de rotação, que oscilam de forma parcialmente difusa em torno da solução especular. Pode-se concluir que o método considerado para simular as colisões que ocorrem entre as moléculas e as superfícies representa fisicamente o fenômeno de polarização da quantidade de movimento molecular. Os resultados pós-colisionais são dependentes do vetor campo magnético.

A sensibilidade dos 4 parâmetros do modelo matemático adotado para simular as colisões que ocorrem entre as moléculas e as superfícies, na caracterização do fenômeno da polarização da quantidade de movimento angular molecular, é demonstrada através de resultados apresentados no capítulo 4. Considerando-se diferentes combinações para os valores dos parâmetros α_{RO} , e_L , α_T e α_R , simula-se, usando-se o método de Monte Carlo, o movimento de moléculas poliatômicas (no regime de Knudsen) num canal capilar, determinando-se a variação relativa do fluxo de massa, em função de um campo magnético externo.

Capítulo 4

Fluxo de Massa e Calor em Gases Poliatômicos no Regime de Knudsen

4.1. Introdução

4.1.1. Geral

Neste capítulo são descritos os métodos e procedimentos usados para investigar os fenômenos de transporte em gases poliatômicos no regime de Knudsen sob o efeito de campos magnéticos externos. Apresentam-se soluções numéricas, obtidas com o método de Monte Carlo, para 2 problemas com os seguintes objetivos: (i) determinar a relação entre a variação do fluxo de massa, num canal capilar, em função do campo magnético externo; e (ii) determinar a relação entre a variação do fluxo calor, para gases confinados entre 2 placas paralelas com temperaturas diferentes, em função do campo magnético externo. Os resultados numéricos são comparados com resultados experimentais, que encontram-se disponíveis na literatura. Os experimentos numéricos foram realizados para simular os fluxos de massa e calor com os seguintes gases: nitrogênio, monóxido de carbono e metano. Devido a necessidade do uso de um grande número de simulações, o método de Monte Carlo foi viabilizado computacionalmente usando-se uma variedade de técnicas amostrais (importância amostral, variáveis correlacionadas e amostragem do hipercubo latino) e de modelos de evolução temporal. Estas técnicas e modelos foram apresentadas, aplicadas, verificadas e validadas, no capítulo 2 desta tese.

Este capítulo é subdividido em 3 partes. Na primeira parte são apresentadas as propriedades e as principais características dos gases investigados, e uma análise do efeito de campos magnéticos em gases poliatômicos. Na segunda e terceira parte do capítulo descrevem-se os procedimentos e os resultados obtidos, respectivamente, para os problemas do fluxo de massa e do fluxo de calor.

4.1.2. Características e Propriedades dos Gases Investigados

Os experimentos numéricos foram realizados simulando-se o movimento de gases poliatômicos formados por moléculas de nitrogênio (N_2), monóxido de carbono (CO) e metano (CH_4). As fórmulas estruturais de Lewis das moléculas desses gases são apresentadas na figura 4.1. Na tabela 4.1 são apresentadas algumas das principais características e propriedades dos gases investigados nesta tese.

Tabela 4.1. Características e propriedades dos gases investigados.

Parâmetro	Símbolo	Unidade	Nitrogênio	Monóxido de carbono	Metano
Tipo de molécula (1)			Linear	Linear	Esférica
Número de simetrias (1,2,3,14)	γ_s		2	1	12
Graus de liberdade (1,4)	f		5	5	6
Grupo pontual (1)			$D_{\infty h}$	$C_{\infty v}$	T_d
Temperatura de rotação (5,14)	θ_{rot}	K	2.88	2.78	7.54
Temperatura de vibração (5,14)	θ_{vib}	K	3374	3103	1877
Energia eletrônica do primeiro estado excitado (13,14)	ε_1 / k	K	100000	93500	
Massa molar (4,6)	A	g mol ⁻¹	28.01348	28.0101	16.04246
Coeficiente de viscosidade (4,7)	μ	10 ⁻⁵ N s m ⁻²	1.656	1.635	1.024
Diâmetro molecular (4,7)	d	10 ⁻¹⁰ m	3.784	3.810	4.187
Índice de viscosidade (7,8)	ω		0.738	0.734	0.836
Constante de Sutherland (7,8)	S	°C	104.7	102	169
Calor esp. volume constante (7,9)	c_v	J kg ⁻¹ K ⁻¹	740.89	740.89	1691.06
Índice isentrópico (7,9)	γ_i		1.403	1.402	1.310
Condutividade térmica (4,7)	λ	J K ⁻¹ m ⁻¹ s ⁻¹	0.0240	0.0231	0.0307
Constantes de van der Waals (2)	a	atm L ² mol ⁻²	1.408	1.505	2.283
	b	L mol ⁻¹	0.03913	0.03985	0.04278
Entalpia de dissociação (2,10)	$\Delta_{lig} H$	k J mol ⁻¹	945	1076	435
Entalpia máxima na adsorção física (2)	$\Delta_{adf} H$	k J mol ⁻¹	-21	-25	-21
Entalpia de adsorção química em relação ao adsorvente ferro (2)	$\Delta_{adq} H$	k J mol ⁻¹	-293	-192	
Momento de dipolo elétrico (2)	μ_E	10 ⁻³⁰ C m	0	0.390	0
Polarizabilidade volumar (2)	α'	10 ⁻³⁰ m ³	1.77	1.98	2.60
Suscetibilidade magnética molar (9,11)	$\chi_{m,mol}$	10 ⁻¹² m ³ mol ⁻¹	-12.0	-9.8	
Fator g rotacional (5)	g_{rot}		-0.278	-0.2689	0.3133
Comprimento de ligação (2,9,12)	r_e	10 ⁻¹⁰ m	1.0977	1.1283	1.14

(1) Fazzio e Watari (1998); (2) Atkins (1995); (3) Pathria (1984); (4) Pressão (1 atm) e temperatura (0° C) padrão; (5) McCourt e outros (1990); (6) Barnett e outros (1996); (7) Chapman e Cowling (1990); (8) Temperatura (20° C a 100° C); (9) Pressão (1 atm) e temperatura (15° C); (10) Temperatura (298 K); (11) Lide (1999); (12) Whalen (1991); (13) Fay (1965); (14) Ver no glossário.

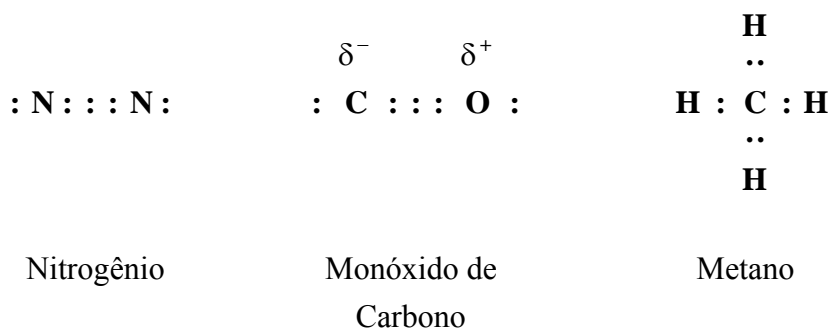


Figura 4.1. Fórmulas estruturais de Lewis das moléculas dos gases investigados.

A maioria das informações apresentadas na tabela 4.1 são usadas como parâmetros de entrada para os modelos desenvolvidos para realizar os experimentos numéricos.

Na seqüência são discutidos os aspectos principais e gerais sobre estas propriedades, considerando-se os seguintes assuntos: (i) gases compostos por moléculas com movimento interno; (ii) propriedades dos gases; e (iii) principais características dos gases investigados.

(i) Gases compostos por moléculas com movimento interno

O movimento das moléculas de um gás na maior parte do tempo é livre no espaço com ocasionais colisões com outras moléculas e com as superfícies do recipiente que ocupam. A energia total das moléculas pode ser descrita através do movimento de translação e de movimentos internos. A energia interna de uma molécula é determinada pelo estado dos seguintes movimentos: (a) de rotação; (b) de vibração; (c) dos átomos do núcleo; e (d) dos elétrons.

Com o movimento de translação molecular sendo livre em 3 direções ortogonais, a energia em cada uma destas direções pode ser adicionada para compor a energia total. Geralmente constuma-se adotar a idéia de graus de liberdade (Barrow, 1963) para descrever o número de maneiras pelos quais a molécula pode se mover. Pelo princípio de equipartição de energia define-se a energia total média de um gás com f graus de liberdade como igual a $fkT/2$. Os 3 graus de liberdade translacionais contribuem cada um com energia cinética $kT/2$ por molécula. Gases monoatômicos possuem energia exclusivamente translacional, sendo descritos por 3 graus de liberdade.

O movimento de rotação molecular em torno do seu próprio centro de gravidade pode ser decomposto em torno de 3 eixos ortogonais. Moléculas lineares, cujos átomos estão dispostos em linha, tem 2 graus de liberdade devido a rotação. Todos os gases diatômicos são compostos por

moléculas com forma de haltere, possuindo 2 graus de liberdade rotacionais. Moléculas não-lineares tem 3 graus de liberdade rotacionais. Na figura 4.2 apresenta-se uma ilustração da orientação rotacional para moléculas lineares e não-lineares.

A terceira forma com que as moléculas podem adquirir energia resulta através de vibrações na molécula. Vibrações existem porque a estrutura molecular é flexível e não rígida. A energia de vibração é parte cinética e parte potencial sendo especificada pela velocidade e pela separação dos átomos (Sears e Salinger, 1979). O número total de graus de liberdade de uma molécula com n átomos é igual a $3n$, porque considera-se que cada átomo pode se translacionar livremente em cada uma das 3 direções ortogonais. Uma molécula, considerada como uma partícula independente, tem 6 graus de liberdade (lineares tem 5), explicados pelos movimentos de translação e rotação. A diferença $3n - 6$ (ou $3n - 5$ para moléculas lineares) é explicada pelo movimentos vibracionais.

Os 3 tipos de energia são baseados em modelos mecânicos, ignorando-se detalhes estruturais da molécula em termos do núcleo e elétrons. Existe a possibilidade de que a energia molecular seja modificada pela alteração da energia dos elétrons pertencentes a molécula, chamada de energia eletrônica. As mudanças na energia eletrônica da molécula são causadas pela alteração da energia cinética e potencial de um dos elétrons da molécula. Geralmente não costuma-se definir o número de graus de liberdade da energia eletrônica (3 vezes o número de elétrons). Em termos práticos é suficiente conhecer que a molécula algumas vezes pode mudar de estado de energia devido as alterações energéticas de um dos elétrons.

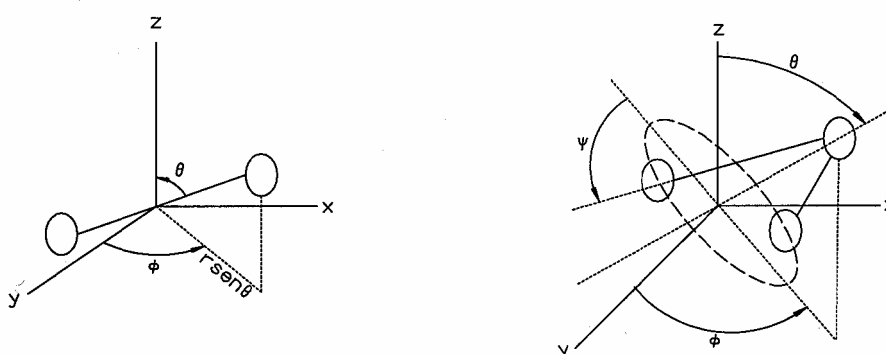


Figura 4.2. Ilustração da orientação rotacional para moléculas lineares e não-lineares.

Na tabela 4.1 relacionam-se para cada gás as temperaturas características de rotação e de vibração. A quantidade $\theta_{rot} = \hbar^2 / (2Ik)$ é conhecida como temperatura característica de rotação, sendo I o

momento de inércia em relação ao eixo de rotação. Os valores de θ_{rot} para todos os gases, com exceção de alguns que envolvem os isótopos H e D, são muito menores do que a temperatura ambiente. Considerando-se o caso limite para altas temperaturas ($T \gg \theta_{rot}$) pode-se aproximar o movimento rotacional sob o ponto de vista clássico. O movimento rotacional da molécula pode ser visualizado como a rotação do eixo molecular (linha que une os dois núcleos) em torno do eixo de rotação, que é perpendicular ao eixo molecular e passa através do centro de massa da molécula.

O movimento vibracional da molécula pode ser bem aproximado como sendo igual ao movimento de um oscilador harmônico unidimensional. Considerando-se ω como a frequência de vibração molecular, a quantidade $\theta_{vib} = \hbar\omega / k$ é conhecida como a temperatura característica de vibração. A magnitude do quantum de energia correspondente ao estado vibracional (θ_{vib}) para diferentes moléculas é da ordem de 1000 K. As energias das vibrações moléculares são da ordem de alguns décimos de eV, correspondendo a temperaturas da ordem de alguns milhares de K. As vibrações em moléculas diatômicas não são observadas em temperaturas ambiente. Nos limites das temperaturas características de vibração verifica-se que as moléculas poliatômicas geralmente são decompostas em átomos. As diferentes frequências ω_l (o índice l identifica o eixo de vibração) da molécula poliatômica são geralmente distribuídas numa grande amplitude de valores. Conseqüentemente, com o aumento da temperatura, os diferentes modos de vibração são gradualmente incluídos no processo.

Na tabela 4.1 apresenta-se o número de graus de liberdade considerando-se que o gás encontra-se no estado de pressão (101.325 Pa) e temperatura (0°C) padrão. Nesta situação, em função da temperatura de vibração das moléculas, é preponderante a energia de rotação molecular.

O movimento de translação molecular invariavelmente encontra-se presente em qualquer sistema gasoso, entretanto, os outros aspectos, que são essencialmente causados pelo movimento interno nas moléculas também existem (Pathria, 1984). Considerando-se que: (a) os efeitos de interações intermoleculares são desprezíveis; e (b) o critério de não-degenerescência:

$$\frac{nh^3}{(2\pi mkT)^{3/2}} \ll 1, \quad (4.1)$$

é satisfeito, o sistema considerado é composto por um gás ideal clássico (gases governados pela estatística de Maxwell-Boltzmann). Em estudos de mecânica estatística um sistema que não pode ser tratado classicamente é considerado como degenerado. Na expressão (4.1), $n = N / V$ representa a densidade do número de partículas do gás, h é a constante de Planck, m a massa da partícula ($m = A / N_A$), A é a massa molar, N_A é a constante de Avogadro, k é a constante de Boltzmann e T a temperatura do sistema.

Sob as hipóteses (a) e (b) a função de partição canônica, de um sistema para um gás com N moléculas e confinado num espaço que ocupa um volume V , é definida por:

$$Z(V, T) = \frac{1}{N!} [Z_1(V, T)]^N, \quad (4.2)$$

sendo:

$$Z_1(V, T) = \left[\frac{V}{h^3} (2\pi mkT)^{3/2} \right] j(T). \quad (4.3)$$

O fator entre colchetes é a função de partição translacional de uma molécula, enquanto que o fator $j(T)$ é a função de partição correspondente aos movimentos internos. Este último fator pode ser representado como:

$$j(T) = \sum_i g_i \exp[-\varepsilon_i / (kT)], \quad (4.4)$$

sendo ε_i a energia molecular associada com o estado interno do movimento (caracterizado pelo número quântico i), enquanto que g_i representa a degenerescência de cada estado.

Em relação ao estado eletrônico as moléculas poliatômicas encontram-se muito abaixo de qualquer estado que possa ser considerado excitado. Geralmente possuem uma multiplicidade, dependendo do orbital e da quantidade de movimento angular do spin do estado. O estado rotacional pode ser tratado classicamente porque os grandes valores obtidos para o momento de inércia I_l , $l=1,2,3$ (o índice l identifica o eixo relacionado com o momento de inércia), em moléculas poliatômicas faz com que o quanta de energia rotacional $\hbar^2 / 2I_l$ seja muito menor que a energia térmica kT em praticamente todas as temperaturas de interesse. Conseqüentemente, as interações entre os estados rotacionais e os estados dos núcleos, também podem ser tratados classicamente. A função de partição nuclear-rotacional é obtida pelo produto das respectivas funções de partição, divididas pelo número de simetrias γ_s que representa o número de configurações fisicamente indistinguíveis realizadas durante uma rotação completa da molécula:

$$j_{nuc-rot}(T) = \frac{g_{nuc} j_{rot}^C(T)}{\gamma_s}, \quad (4.5)$$

sendo g_{nuc} o fator de degenerescência do estado dos átomos do núcleo e $j_{rot}^C(T)$ a função de partição rotacional da molécula avaliada através de aproximações clássicas. O número de simetrias γ_s para moléculas lineares heteronucleares é igual a 1 e para moléculas lineares simétricas é igual a 2 (Atkins, 1995).

Na tabela 4.1 definem-se os números de simetrias e os grupos pontuais (seguindo a notação de Schoenflies) para cada um dos gases estudados nesta tese. As operações de simetria de um corpo (molécula, sólido) satisfazem as 4 propriedades que definem um grupo (Fazzio e Watari, 1998). Na natureza encontram-se 32 grupos pontuais, que classificam todas as possíveis simetrias de um cristal. Esses 32 grupos pontuais podem ser divididos em 2 categorias: grupos de rotações simples nos quais há um único eixo de rotação de ordem maior que a dos outros, e grupos de alta simetria, nos quais há mais de um eixo de rotação de maior ordem.

(ii) Propriedades dos gases

Para um gás real a equação virial de estado tem a seguinte forma (Atkins, 1995):

$$\frac{p}{RT} = \frac{N}{V} \left[1 + B \frac{N}{V} + C \left(\frac{N}{V} \right)^2 + \dots \right], \quad (4.6)$$

sendo p a pressão do gás; R é a constante universal dos gases; N é o número de moles do gás que ocupa o volume V ; B o segundo coeficiente virial; e C o terceiro coeficiente virial. Os coeficientes viriais dependem da temperatura e das características do gás. Os desvios entre a equação virial de estado e a equação dos gases perfeitos são pouco importantes nas situações de temperaturas elevadas e volumes molares (V/N) grandes. Quando o gás encontra-se próximo do ponto de condensação as diferenças são maiores.

As equações de estado do virial proporcionam informações objetivas quando são conhecidos os valores dos coeficientes sobre um determinado gás. Em 1873, van der Waals propôs uma equação de estado aproximada com base em dados experimentais e considerações termodinâmicas rigorosas (Atkins, 1995). A equação de van der Waals tem a seguinte forma:

$$p = \frac{NRT}{V - Nb} - a \left(\frac{N}{V} \right)^2, \quad (4.7)$$

sendo a e b as constantes de van der Waals. Estas constantes são características do gás e independem da temperatura. Na tabela 4.1 são apresentados os valores de a e b para os gases investigados nesta tese (Atkins, 1995).

A energia interna de uma substância aumenta quando a temperatura se eleva. Este aumento depende das condições em que se faz o aquecimento, geralmente a volume constante ou a pressão constante. O coeficiente angular da curva que relaciona a energia interna em função da temperatura é definido como capacidade calorífica. Na maioria das aplicações prefere-se trabalhar com o chamado calor

específico, definido como a razão entre a capacidade calorífica e a massa da substância. A razão entre os calores específicos a pressão e volume constantes, para uma determinada temperatura é chamado de índice isentrópico. Na tabela 4.1 apresentam-se os valores dos calores específicos a volume constante (c_v) e o índice isentrópico (γ_i) referentes a temperatura de 15°C (Chapman e Cowling, 1990).

Para gases, nas situações em que pode-se empregar a equação dos gases perfeitos, em função do índice isentrópico pode-se determinar a velocidade do som usando-se a seguinte expressão (Kuethe e Chow, 1986):

$$a_s = \sqrt{\gamma_i kT / m}. \quad (4.8)$$

A velocidade do som geralmente é empregada quando é usado o método de diferenças finitas na análise de movimento de fluidos. Em aproximações numéricas de diferenças finitas a razão entre os intervalos de discretização espacial (Δx) e temporal (Δt) deve obedecer a condição de Courant-Friedrichs-Lewy (CFL). A razão $\Delta x / \Delta t$ deve ser maior do que a velocidade de propagação das ondas sonoras (a_s) no fluido investigado para garantir a estabilidade numérica da solução obtida pelo método das diferenças finitas.

A viscosidade de um gás pode ser medida absolutamente ou em relação a um gás padrão. A determinação absoluta apresenta maiores dificuldades, resultando em maiores erros experimentais. A determinação relativa é afetada pela imprecisão nos valores adotados para o gás padrão. Na tabela 4.1 apresentam-se os valores da massa molar (A) e da viscosidade dinâmica (μ), para os gases investigados nesta tese, em condições de pressão e temperatura padrão. Também são apresentados os diâmetros equivalentes derivados usando-se a seguinte expressão (Chapman e Cowling, 1990):

$$d = \frac{(kmT)^{1/4}}{(\mu / 0.1792)^{1/2}}. \quad (4.9)$$

Esta fórmula é uma aproximação de uma relação fundamentada no potencial (6-12) de Lennard-Jones.

A dependência da viscosidade com a temperatura pode ser determinada através de diferentes relações teóricas. Quando considera-se o modelo em que a força de repulsão entre as moléculas varia com o inverso da ν -ésima potência da distância intermolecular, a lei de variação da viscosidade com a temperatura é definida por (Chapman e Cowling, 1990):

$$\mu \propto T^\omega, \quad (4.10)$$

sendo:

$$\omega = \frac{1}{2} + \frac{2}{\nu - 1}, \quad (4.11)$$

onde ω é chamado de índice de viscosidade.

Quando a viscosidade é descrita pelo modelo do potencial de Sutherland, onde consideram-se as moléculas representadas por esferas rígidas envoltas num potencial atrativo que segue a lei do inverso da potência das distâncias, numa primeira aproximação obtêm-se a seguinte fórmula (Chapman e Cowling, 1990):

$$\mu = \mu' \left(\frac{T}{T'} \right)^{3/2} \frac{T' + S}{T + S}, \quad (4.12)$$

sendo $\mu = \mu'$ quando $T = T'$ e S é a constante de Sutherland. Na tabela 4.1 apresentam-se os valores de ω e S para os gases investigados.

Teoricamente demonstra-se que a condutividade térmica (λ), tal como a viscosidade, é independente da pressão numa dada temperatura. Na tabela 4.1 são apresentados os valores da condutividade térmica obtidos experimentalmente para gases na temperatura de 0°C (Chapman e Cowling, 1990).

A força de ligação entre os átomos de uma molécula é medida pela entalpia de dissociação da ligação ($\Delta_{lig}H$), definida como a energia necessária para separar os átomos a distância infinita, numa dada temperatura (Atkins, 1995). Na tabela 4.1 apresentam-se os valores de $\Delta_{lig}H$ (temperatura de 298 K) para as moléculas dos gases estudados. O valor de $\Delta_{lig}H$ para o metano ($H - CH_3$) é aproximadamente igual a metade dos valores referentes ao nitrogênio e monóxido de carbono. Sabe-se que os átomos das moléculas do nitrogênio e monóxido de carbono são fortemente ligados.

As moléculas e átomos podem se ligar de 2 maneiras a uma superfície sólida. Na adsorção química as moléculas (ou átomos) unem-se à superfície do adsorvente por ligações químicas. Uma molécula quimicamente adsorvida pode ser decomposta em virtude de forças de valência dos átomos da superfície. Na maioria dos casos a adsorção química é um processo exotérmico. A entalpia de adsorção química ($\Delta_{adq}H$) depende do grau de cobertura da superfície do adsorvente. Quando as partículas se repelem a adsorção é menos exotérmica. Valores de $\Delta_{adq}H$ para as moléculas do nitrogênio e monóxido de carbono, em relação ao ferro como adsorvente, são apresentados na tabela 4.1. Na adsorção física há uma interação de dispersão (ou interação dipolo-dipolo) entre o adsorvato e o adsorvente. Uma molécula que se desloca sobre uma superfície perde gradualmente energia podendo ser adsorvida. Os valores das entalpias máximas de adsorção física ($\Delta_{adf}H$) estão

na faixa de 20 k J mol^{-1} (na tabela 4.1 são apresentados os valores referentes aos gases estudados). Estes valores de entalpia são insuficientes para romper as ligações químicas, com as moléculas fisicamente adsorvidas mantendo a sua identidade, mas podendo ser deformadas pela presença de campos de força da superfície adsorvente. Os valores da entalpia de adsorção química são muito maiores que as entalpias de adsorção física (Atkins, 1995).

As propriedades elétricas das moléculas, e em grau menor as propriedades magnéticas, são responsáveis por muitas propriedades macroscópicas da matéria. Pequenos desequilíbrios de carga nas moléculas permitem que ocorram interações de umas com as outras e também interações com campos elétricos externos. Uma molécula polar é aquela que apresenta um momento de dipolo elétrico (μ_E) permanente, ocorrendo quando os centros de carga positiva e negativa não coincidem. Todas as moléculas diatômicas heteronucleares são polares. Uma molécula poliatômica é apolar se cumprir certos critérios de simetria (se pertencer ao grupo pontual D ou são sistemas cúbicos ou icosaédricos). Com os valores de μ_E apresentados na tabela 4.1 verifica-se que somente as moléculas do monóxido de carbono são polares (molécula diatômica heteronuclear). As moléculas do nitrogênio e do metano são apolares, a primeira porque é homonuclear e a segunda porque é de um grupo de simetria cúbico.

A polarização de um conjunto de átomos ou de moléculas pode ocorrer de 2 formas (Jackson, 1998): (a) o campo elétrico aplicado pode provocar uma distorção das distribuições de carga produzindo um momento de dipolo induzido em cada molécula; e (b) o campo aplicado tende a alinhar os momentos de dipolo permanentes das moléculas, que inicialmente encontravam-se com uma orientação aleatória. Pode-se considerar (Atkins, 1995), que o momento de dipolo induzido (μ_I) tem a seguinte relação com o módulo do campo elétrico (E):

$$\mu_I = \alpha_1 E + \frac{1}{2} \alpha_2 E^2 + \dots, \quad (4.13)$$

sendo α_1 a polarizabilidade e α_2 a hiperpolarizabilidade da molécula. Em função da polarizabilidade define-se a polarizabilidade volumar (α'):

$$\alpha' = \frac{\alpha_1}{4 \pi \varepsilon_0}, \quad (4.14)$$

sendo ε_0 a permissividade elétrica do vácuo. Na tabela 4.1 estão relacionados os valores de α' para as moléculas dos gases estudados.

Na tabela 4.1 são apresentados os valores da suscetibilidade magnética molar ($\chi_{m,mol}$) e do fator g rotacional, também chamado de fator de proporcionalidade espectroscópica (g_{rot}), para as

moléculas dos gases estudados. Estes parâmetros relacionam-se com as propriedades magnéticas moleculares e serão discutidos no item 4.1.3 deste capítulo.

(iii) Principais características dos gases investigados

Para complementar a descrição das características dos gases relacionados na tabela 4.1, na sequência são apresentados comentários sobre algumas particularidades para cada um dos gases estudados nesta tese:

(a) Nitrogênio

O átomo de nitrogênio (N) forma moléculas diatômicas. Os átomos na molécula de nitrogênio (N_2) estão ligados por uma tripla ligação (os dois átomos de nitrogênio compartilham 3 pares de elétrons), resultando numa das moléculas mais fortemente ligadas que se conhece, podendo sobreviver a colisões sem conduzir a reações. Na molécula de nitrogênio os átomos apresentam 10 elétrons ao seu redor, que é o máximo possível nos orbitais mais externos 2s e 2p, compartilhando os 6 elétrons que encontram-se nos orbitais 2p (apresenta-se a fórmula estrutural de Lewis na figura 4.1). A inércia química do nitrogênio é uma propriedade da molécula, não dos átomos, devendo-se ao fato dos átomos terem formado 3 ligações fortes entre si. Quando essas ligações são quebradas o nitrogênio torna-se altamente reativo podendo formar numerosos compostos. O nitrogênio é o gás mais abundante na atmosfera, correspondendo a 78% do volume total (Atkins, 2000). Essa grande quantidade de nitrogênio provavelmente foi liberada de rochas, do mesmo modo que ocorreu com outros gases da atmosfera primitiva. As moléculas de nitrogênio são muito pesadas e lentas, não conseguindo escapar da Terra, e são muito pouco reativas para poderem reagir com outras substâncias, desta maneira permaneceram abundante na atmosfera. A relativa falta de reatividade do nitrogênio permite-lhe atuar como um diluente para o oxigênio do ar. Sem o nitrogênio atmosférico, uma faísca teria há muito tempo causado a ignição de toda a vegetação da Terra.

O gás de nitrogênio é incolor e inodoro, difícil de se liquefazer e pouco solúvel na água. Não tem atividade química em baixa temperatura, mas torna-se ativo em alta temperatura, quando passa ao estado monatômico. O nitrogênio é encontrado na natureza combinado em nitratos e sais de amônia. Participa da composição das proteínas e dos ácidos nucleicos dos seres vivos. Obtido industrialmente por destilação fracionada do ar líquido, o nitrogênio é usado na fabricação de adubos, da amônia, da cianamida cálcica e, como atmosfera inerte, no armazenamento de líquidos inflamáveis. Como líquido criogênico, o nitrogênio tem aplicações na indústria alimentícia (congelamento) e na medicina (conservação de tecidos e órgãos e em fisioterapia). Alguns compostos de nitrogênio emitidos pelas indústrias provocam chuva ácida, envenenando lagos e prejudicando as árvores.

Onde estiver, na atmosfera, no solo ou na água, o nitrogênio participa frequentemente de reações químicas. As chaminés e os vulcões expõem nitrogênio, que se fixa ou se converte em forma utilizável, por interação com a luz do sol ou dos relâmpagos. As chuvas trazem o nitrogênio para o solo. O nitrogênio, essencial para a vida, serve para formar os aminoácidos das proteínas. Os vegetais e animais ingerem e eliminam nitrogênio. Outros compostos de nitrogênio se deslocam para os rios e oceanos, onde sofrem novas mudanças químicas. Estes eventos em conjunto, constituem o ciclo do nitrogênio.

(b) Monóxido de carbono

O monóxido de carbono é a mais estável entre as moléculas diatômicas heteronucleares. Na molécula de monóxido de carbono os átomos apresentam 10 elétrons ao seu redor, que é o máximo possível nos orbitais mais externos 2s e 2p, compartilhando 6 elétrons (2 no carbono e 4 no oxigênio) que encontram-se nos orbitais 2p (apresenta-se a fórmula estrutural de Lewis na figura 4.1). Os átomos na molécula de monóxido de carbono estão ligados por uma ligação tripla, compartilhando 3 pares de elétrons. Numa destas ligações os 2 elétrons são oriundos apenas do átomo do oxigênio (Santos Filho, 1999). Na representação da figura 4.2 associa-se o símbolo δ^- ao átomo de carbono para identificar o aumento na densidade eletrônica ao redor deste átomo. Ao redor do átomo de oxigênio a densidade eletrônica é diminuída, onde associa-se o símbolo δ^+ , como mostrado na figura 4.1. As densidades de carga simbolizadas por δ^+ e δ^- estão associadas, exclusivamente, com a diminuição e com o aumento da densidade eletrônica ao redor dos 2 átomos, não tendo relação com a polaridade da ligação CO. A polaridade da molécula CO não está associada com a estrutura de Lewis representada na figura 4.1.

Através da análise do espectro estelar do ultra violeta (Ferrière, 2001), pesquisadores identificaram que o monóxido de carbono é o segundo gás molecular mais abundante no meio interestelar (o primeiro é o hidrogênio). Na combustão do carbono, com disponibilidade de pouco oxigênio é produzido o monóxido de carbono (CO). Quando o oxigênio é abundante o monóxido de carbono reage e forma o dióxido de carbono (CO₂). O monóxido de carbono pode ser produzido durante o processo de extração do ferro puro do minério de ferro (óxido de ferro).

No minério de ferro em contato com a atmosfera, o ferro libera elétrons para o oxigênio, dando origem ao óxido de ferro. O ferro puro pode ser obtido usando-se um método chamado de redução indireta, que consiste em misturar o minério de ferro com coque (carvão mineral com alto conteúdo de carbono) e calcário num alto-forno. O coque queima na chama de ar quente do alto-forno e se combina com o oxigênio, formando monóxido de carbono. O monóxido de carbono remove o oxigênio do óxido de ferro por redução indireta. O monóxido de carbono adquire um átomo de

oxigênio e se converte em dióxido de carbono, produzindo o ferro-gusa, que contém grande quantidade de carbono. Esse alto teor de carbono deixa o ferro-gusa muito quebradiço. Para melhorar a flexibilidade e facilitar o trabalho com o ferro-gusa usa-se um outro processo para remover parte do carbono. Um fluxo de oxigênio é passado sobre o recipiente em que encontra-se o ferro-gusa fundido, e o oxigênio combina-se com o carbono que retira do ferro-gusa e que escapa sob a forma de monóxido de carbono.

Quando inalado o monóxido de carbono pode causar mortes. O processo de transporte de oxigênio pelo sangue é realizado através de moléculas de hemoglobina, onde existe um átomo de ferro confinado. No processo normal uma molécula de oxigênio inalada liga-se reversivelmente ao átomo de ferro no interior da molécula de hemoglobina. Quando a hemoglobina aproxima-se de uma célula que necessita de oxigênio, o oxigênio é liberado. Se houver muito monóxido de carbono nos pulmões, somente uma quantidade reduzida de moléculas de oxigênio reagem com as hemoglobinas. Quando o monóxido de carbono reage com o ferro da hemoglobina forma um composto estável, que é transportado pelo sangue em vez do oxigênio. Saturando-se o organismo com 80% ou mais de monóxido de carbono ocorre a morte.

Estudos sobre o entendimento do mecanismo da oxidação pelo monóxido de carbono, em metais, também tem sido alvo de muitas investigações (Stampfl e Scheffler, 1996; e Walter, Lewis e Rappe, 1999). A oxidação pelo monóxido de carbono pode ser entendida como um protótipo de reação na catálise heterogênea (adsorção molecular, reação em superfícies e dessorção de produtos). O uso de óxidos como material de suporte para a transição de metais tem sido de grande benefício econômico, porque reduz o custo de metais nobres (ouro, platina, ródio) usados como catalisadores.

Com os comentários descritos sobre o gás de monóxido de carbono, demonstra-se que a molécula CO apresenta uma elevada reatividade. A razão para tamanha reatividade surge do fato que, para reunir o número máximo de elétrons ao redor dos 2 átomos, em uma das ligações os elétrons são provenientes somente do átomo de oxigênio. A molécula de CO reage com o objetivo de eliminar esta situação, acabando com as densidades de carga negativa no carbono e positiva no oxigênio (Santos Filho, 1999).

(c) Metano

A tendência do carbono (C) para formar 4 ligações covalentes é satisfeita se 4 átomos de hidrogênio (H) estiverem ligados, formando moléculas tetraédricas, chamadas de metano (CH_4). A molécula de metano é descrita por uma interação em que os átomos se mantêm unidos através da atração simultânea de vários núcleos pelos mesmos elétrons. O átomo de carbono possui 4 elétrons mais externos (nos orbitais 2s e 2p). Quando os átomos de hidrogênio se encontram próximos do átomo

de carbono, formando as ligações C–H, em cada uma delas um par de elétrons é atraído pelos núcleos de carbono e hidrogênio. Como a carga nuclear do carbono é pequena a atração por parte do núcleo de hidrogênio também é importante, significando que os elétrons que participam desta ligação estão apenas ligeiramente mais concentrados na região do átomo de carbono. Numa ligação covalente, quanto mais parecidas forem as distâncias que separam o núcleo e os elétrons de cada átomo que participam da ligação, mais fortemente os átomos estarão ligados (Santos Filho, 1999). Na figura 4.2 apresenta-se a fórmula estrutural de Lewis para a molécula do metano.

O ponto de ebulição do metano é 112 K. É um gás de átomos de carbono impedidos, por sua embalagem de átomos de hidrogênio, de reagir imediatamente e de ligar-se aos outros átomos de carbono, para formar um bloco sólido de carbono (Atkins, 2000). As forças de atração entre as moléculas de metano são muito fracas. O metano é formado naturalmente quando bactérias liberam átomos de carbono solitários a partir de material orgânico digerido, e ocorre como gás dos pântanos quando não aprisionado por uma formação rochosa adequada.

O metano é considerado um gás de estufa: absorve o calor sob a forma de radiação infravermelha, contribuindo para o aquecimento global da atmosfera, através do chamado efeito estufa. Existem hipóteses que consideram que a multiplicação dos campos de arroz, onde vivem bactérias produtoras de metano, e as criações de bois e ovelhas, cujos tratos digestivos geram metano, constituem as principais causas do aumento desse gás na atmosfera, podendo ter sérios efeitos sobre o meio ambiente.

O metano é um gás inodoro, não-tóxico e inflamável. Numa chama de gás na qual o metano se combina com o oxigênio, os átomos de hidrogênio são arrancados da molécula tetraédrica de metano pelos átomos de oxigênio para formar moléculas de água, e o átomo remanescente capta átomos de oxigênio para formar dióxido de carbono (CO_2). A luz azul e verde da chama é emitida pelas moléculas energéticas C_2 e CH formadas transitoriamente durante a combustão. Quando o suprimento de oxigênio é limitado, o carbono pode ser oxidado de forma incompleta, formando o monóxido de carbono (CO) e uma fumaça de partículas de carbono não queimado em que bilhões de átomos se aglomeraram para formar fuligem. Nesse caso a chama é amarela sendo seu brilho produzido pela luz emitida pelas partículas de carbono incandescentes. As cores da chama do gás devem-se a átomos e moléculas energeticamente excitadas que se desfazem do excesso de energia na forma de luz.

A adsorção dissociativa do metano na transição de metais é uma reação importante em catálise heterogênea. Um catalisador atua pela abertura de uma via de reação que tem energia mais baixa do que a reação não catalisada (Atkins, 1995). O uso do vapor do H_2O para reformar o metano para produzir o *syngas* ($\text{CO} + \text{H}_2$) é de grande importância. O *syngas* pode ser usado como bloco

estrutural para produzir várias moléculas orgânicas (Milot, 2001). Pesquisas sobre a simulação do espalhamento (análise da distribuição do ângulo de espalhamento e da energia dissipada) do metano em superfícies metálicas contribui para o entendimento da catálise heterogênea. Estes estudos são de grande importância para aplicações em ciência de superfícies de materiais.

4.1.3. Gases Poliatômicos em Campos Magnéticos Externos

As substâncias podem possuir momentos de dipolo magnéticos intrínsecos ou podem apresentar momentos de dipolo magnéticos induzidos pela aplicação de um campo de indução magnética externo. O momento magnético permanente de uma molécula provém de spins de elétrons não-emparelhados. Na presença de um campo de indução magnética (\mathbf{B}), os dipolos magnéticos elementares (orbitais e de spin dos elétrons), tanto permanentes como induzidos, reagirão de forma a produzir um campo de indução próprio que modificará o campo original. Para uma substância a densidade volumétrica de momentos de dipolo magnético é definida como magnetização (\mathbf{M}). A magnetização contribui para a formação de uma densidade de corrente de magnetização (\mathbf{J}_M):

$$\mathbf{J}_M = \nabla \times \mathbf{M}. \quad (4.15)$$

A densidade de corrente de magnetização deve ser somada com a densidade de corrente total, modificando a equação de Maxwell (Jackson, 1998):

$$\begin{aligned} \nabla \times \mathbf{B} &= \mu_0 \mathbf{J}_c, & \text{para:} \\ \nabla \times \mathbf{B} &= \mu_0 (\mathbf{J}_c + \nabla \times \mathbf{M}), \end{aligned} \quad (4.16)$$

sendo \mathbf{J}_c a densidade de corrente total, composta pela soma das densidades de corrente de condução, polarização e deslocamento; e μ_0 a permeabilidade magnética no vácuo.

O termo $\nabla \times \mathbf{M}$ pode ser combinado com \mathbf{B} para definir um novo vetor \mathbf{H} chamado de campo magnético:

$$\mathbf{H} = \frac{1}{\mu_0} \mathbf{B} - \mathbf{M}. \quad (4.17)$$

Para substâncias isotrópicas e lineares é válida a seguinte relação constitutiva entre \mathbf{H} e \mathbf{B} :

$$\mathbf{B} = \mu_0 (1 + \chi_m) \mathbf{H}, \quad (4.18)$$

sendo χ_m a suscetibilidade magnética. Quando $\chi_m > 0$ a substância é chamada de paramagnética e a indução magnética \mathbf{B} será reforçada pela presença da substância. Quando $\chi_m < 0$ a substância é chamada de diamagnética e a indução magnética \mathbf{B} enfraquecerá pela presença da substância.

Na maioria dos manuais e tabelas de dados físicos (Reitz, Milford e Christy, 1982; Lide, 1999) não encontram-se listados diretamente os valores de χ_m , sendo informados os valores da suscetibilidade magnética molar ($\chi_{m,mol}$):

$$\chi_m = \chi_{m,mol} \frac{\rho}{A}, \quad (4.19)$$

sendo ρ a densidade de massa do gás e A a massa molar.

Considerando-se que $\rho = N A / (V N_A)$ a relação (4.19) se reduz em:

$$\chi_m = \chi_{m,mol} \frac{N}{V N_A}, \quad (4.20)$$

quando o gás pode ser considerado como perfeito, a expressão (4.20) pode ser representada por:

$$\chi_m = \chi_{m,mol} \frac{p}{R T}, \quad (4.21)$$

sendo p e T , a pressão e a temperatura, respectivamente, que caracteriza o estado do gás.

As moléculas que possuem momento de dipolo magnético permanente de módulo μ_M contribuem para a magnetização com uma parcela proporcional a $\mu_M^2 / (3kT)$. Uma indução magnética aplicada pode produzir um momento magnético num grau determinado pela magnetizabilidade (ξ) das moléculas. Em função destas considerações pode-se expressar $\chi_{m,mol}$ por (Atkins, 1995):

$$\chi_{m,mol} = N_A \mu_0 \left(\xi + \frac{\mu_M^2}{3kT} \right). \quad (4.22)$$

Na tabela 4.1 apresentam-se os valores da suscetibilidade magnética molar para as moléculas dos gases N_2 e CO , válidas para a temperatura de $15^\circ C$ e pressão de 1 atm.

A contribuição para o momento magnético dos átomos (ou núcleos) resulta do movimento orbital dos elétrons em torno do núcleo e do spin intrínseco do sistema. A solução deste problema é realizada usando-se conceitos de mecânica quântica. O operador vetorial momento magnético (\vec{M}) para um átomo pode ser considerado como tendo a seguinte estrutura (Merzbacher, 1970):

$$\vec{M} = \frac{\mu_B}{\hbar} (g_L \vec{L} + g_S \vec{S}), \quad (4.23)$$

sendo μ_B o magnéton de Bohr, \hbar a constante de Planck reduzida, \vec{L} o operador vetorial momento angular orbital, e \vec{S} o operador vetorial momento angular de spin. As constantes g_L e g_S são, respectivamente, o fator g orbital e o fator g de spin.

Para átomos com um elétron: $g_L = 1$ e $g_S \approx 2$, quando expostos a um campo magnético uniforme, resulta a seguinte expressão para os níveis de energia orientacional (Svanberg, 1992):

$$E_m = g_j \mu_B m_j B, \quad m_j = -j, -j+1, \dots, j-1, j, \quad (4.24)$$

$$g_j = \frac{3}{2} + \frac{s(s+1) - l(l+1)}{2j(j+1)}, \quad |l-s| \leq j \leq l+s, \quad l=0,1,2,\dots,$$

sendo g_j o chamado fator g de Landé; s , l , j e m_j , são números quânticos relacionados com os operadores, \vec{S}^2 , \vec{L}^2 , $\vec{J}^2 = (\vec{L} + \vec{S})^2$ e \vec{J}_z (componente de \vec{J} na direção do campo magnético $\mathbf{B} = B\hat{z}$), respectivamente. As subdivisões equidistantes nos níveis m_j são chamados de efeito Zeeman. O efeito Zeeman indica que os níveis de energia do átomo se separam em várias componentes na presença de um campo magnético externo. Expressões para o fator g de Landé, no caso de átomos com muitos elétrons são apresentadas por Svanberg (1992).

Para uma grande classe de sistemas formados com moléculas, o momento magnético (\mathbf{M}) pode ser considerado como proporcional a quantidade de movimento angular (Heer, 1970):

$$\mathbf{M} = \mu_N \mathbf{G}_{rot} \mathbf{J}, \quad (4.25)$$

sendo μ_N o magnéton nuclear, \mathbf{G}_{rot} o chamado tensor rotacional g , e \mathbf{J} a quantidade de movimento angular. Para moléculas lineares o tensor \mathbf{G}_{rot} é isotrópico no plano perpendicular ao eixo molecular, reduzindo-se no escalar g_{rot} . Na tabela 4.1 são apresentados valores de g_{rot} para as moléculas lineares N_2 e CO .

Nos rotores simétricos o tensor \mathbf{G}_{rot} é diagonal, como nas moléculas CH_3Cl , NH_3 e C_6H_6 . O fator g rotacional em relação ao eixo principal da molécula é representado por g_{par} . Em relação aos eixos perpendiculares ao eixo principal os fatores g rotacionais são iguais e representados por g_{per} . Nestes casos o tensor \mathbf{G}_{rot} pode ser representado por (McCourt e outros, 1990):

$$\mathbf{G}_{rot} = \frac{1}{3}(2g_{per} + g_{par})\delta + (g_{par} - g_{per})\bar{u}\bar{u}, \quad (4.26)$$

sendo δ o tensor unitário, \mathbf{u} um vetor unitário ao longo do eixo molecular, e $\bar{u}\bar{u}$ um tensor sem traço ($u_{<i>i> }u_{<j>j> }$). Para moléculas esfericamente simétricas, como no caso do metano: $g_{per}=g_{par}=g_{rot}$, nesta situação o tensor \mathbf{G}_{rot} é reduzido a um escalar. Na tabela 4.1 apresenta-se o valor do fator g rotacional para a molécula do metano.

Sob condições normais de temperatura a energia de rotação em moléculas poliatômicas é preponderante sobre a energia dos demais estados internos, que podem ser desprezados. O movimento das cargas causado pela rotação da molécula forma uma distribuição localizada de correntes elétricas que podem interagir com um campo magnético externo. Da equação clássica do movimento que relaciona o torque causado por um campo magnético externo e uniforme com a taxa de variação da quantidade de movimento angular, resulta:

$$\frac{d\mathbf{J}}{dt} = \gamma \mathbf{J} \times \mathbf{B}, \quad (4.27)$$

sendo \mathbf{J} o vetor quantidade de movimento angular molecular; γ a razão giromagnética da molécula; e \mathbf{B} a indução do campo magnético externo.

A quantidade de movimento angular \mathbf{J} de uma partícula é um vetor com direção coincidente com o eixo de rotação e perpendicular ao plano de rotação. A direção deste vetor determina o eixo e o sentido do movimento. O módulo da quantidade de movimento angular pode ser estimado por:

$$J = \sqrt{2E_R I}, \quad (4.28)$$

sendo E_R a energia de rotação da partícula e I o momento de inércia.

O momento de inércia pode ser estimado pelas seguintes expressões: (4.29) para o caso de moléculas diatômicas (fórmula do tipo BA); e (4.30) para o caso de moléculas esfericamente simétricas (fórmula do tipo BA₄):

$$I = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B} r_e^2, \quad (4.29)$$

$$I = \frac{8}{3} m_A r_e^2, \quad (4.30)$$

sendo m_A e m_B , as massas dos átomos A e B, respectivamente; e r_e o comprimento de ligação entre os átomos A e B. Na tabela 4.1 apresentam-se os valores dos comprimentos de ligação entre os átomos: $N\equiv N$, $C=O$ e $H-C$.

No caso de moléculas lineares e esféricas a razão giromagnética γ pode ser definida em função do fator g rotacional (g_{rot}) através da seguinte relação:

$$\gamma = g_{rot} \frac{\mu_N}{\hbar}, \quad (4.31)$$

sendo μ_N o magnéton nuclear e \hbar a constante de Planck reduzida. Na tabela 4.1 apresentam-se os valores do fator g rotacional para as moléculas do nitrogênio, monóxido de carbono e metano. Valores positivos de g_{rot} indicam momento magnético paralelo a quantidade de movimento angular, e negativos representam momento magnético e quantidade de movimento angular antiparalelos. Moléculas lentas e grandes apresentam valores de g_{rot} com menores magnitudes.

Supondo-se que o vetor quantidade de movimento angular molecular \mathbf{J} tem módulo constante, pode-se demonstrar (ver no apêndice D) a seguinte relação:

$$\boldsymbol{\omega}_B \times \mathbf{J} = \gamma \mathbf{J} \times \mathbf{B}, \quad (4.32)$$

sendo $\boldsymbol{\omega}_B$ a velocidade angular de precessão do vetor \mathbf{J} , que depende do campo magnético \mathbf{B} .

Analisando-se a equação que resulta da substituição de (4.32) em (4.27), conclue-se que o campo magnético externo causa em \mathbf{J} um movimento de precessão permanente em torno da direção do vetor \mathbf{B} , com \mathbf{J} formando um ângulo constante com esta direção. O vetor \mathbf{J} precessiona em torno do vetor \mathbf{B} com velocidade angular dada por:

$$\boldsymbol{\omega}_B = -\gamma B \mathbf{e}_B, \quad (4.33)$$

sendo $\mathbf{e}_B = \mathbf{B} / B$ um vetor unitário na direção do vetor \mathbf{B} .

O movimento de precessão, causado por um campo magnético, pode ser visualizado através de um brinquedo, inventado em 1983 por Roy Harrison e comercializado na Europa e na América do Norte com o nome de *levitron* (Gibbs e Geim, 1997). Este brinquedo é um dispositivo com forma simétrica que flutua no ar enquanto gira em torno do eixo vertical (eixo principal de simetria), coincidente com a direção do campo magnético uniforme e aplicado de cima para baixo. O dispositivo gira num movimento síncrono (ver descrição detalhada no glossário) não podendo ser

visto a olho nu, parecendo que somente flutua no ar. Quando o dispositivo encontra-se fora do equilíbrio ocorre o movimento de precessão.

Apesar de ser um brinquedo o *levitron* tem sido usado como modelo para realizar estudos em muitos ramos da física, onde entre outras aplicações, incluem-se: magnetismo, eletricidade, hidrodinâmica, mecânica do corpo rígido, ondas mecânicas, estabilidade em dinâmica de sistemas lineares e não-lineares, tempo de vida de estados quase-estacionários e magnetismo do estado sólido (Gov, Shtrikman e Thomas, 1998; e Flanders, Gov, Shtrikman e Thomas, 1998).

Para realizar os experimentos numéricos desta tese, onde são solucionados problemas que envolvem campos magnéticos em diferentes direções, necessita-se determinar os componentes do vetor \mathbf{J} , em relação a um mesmo sistema de coordenadas. Considera-se um referencial definido por um sistema de coordenadas localizado no centro de massa da molécula. Este sistema de coordenadas é caracterizado por uma base de vetores unitários adimensionais e mutuamente ortogonais: \mathbf{e}'_1 , \mathbf{e}'_2 e \mathbf{e}'_3 . Supõe-se que a molécula considerada apresenta um movimento de rotação definido por um vetor quantidade de movimento angular \mathbf{J} com módulo constante representado em coordenadas esféricas, no referencial do centro de massa:

$$\mathbf{J} = J(\sin\theta \cos\phi \mathbf{e}'_1 + \sin\theta \sin\phi \mathbf{e}'_2 + \cos\theta \mathbf{e}'_3), \quad (4.34)$$

sendo θ o ângulo polar medido em relação ao vetor \mathbf{e}'_3 , e ϕ o ângulo azimutal em relação ao plano polar definido pelos vetores \mathbf{e}'_1 e \mathbf{e}'_3 .

Quando a molécula poliatômica é submetida a um campo magnético externo uniforme e constante, pode-se definir o seguinte problema de valor inicial:

$$\frac{d\mathbf{J}}{dt} = \boldsymbol{\omega}_B \times \mathbf{J}, \quad (4.35)$$

$$\mathbf{J}(0) = J(\sin\theta_0 \cos\phi_0 \mathbf{e}'_1 + \sin\theta_0 \sin\phi_0 \mathbf{e}'_2 + \cos\theta_0 \mathbf{e}'_3),$$

sendo $\boldsymbol{\omega}_B = \omega_1 \mathbf{e}'_1 + \omega_2 \mathbf{e}'_2 + \omega_3 \mathbf{e}'_3$, definido em função do vetor $\mathbf{B} = B_1 \mathbf{e}'_1 + B_2 \mathbf{e}'_2 + B_3 \mathbf{e}'_3$:

$$\boldsymbol{\omega}_B = -\gamma (B_1 \mathbf{e}'_1 + B_2 \mathbf{e}'_2 + B_3 \mathbf{e}'_3). \quad (4.36)$$

Para solucionar o problema (4.35) consideram-se os vetores \mathbf{J} e $\boldsymbol{\omega}_B$ definidos em função da base de vetores do sistema de coordenadas esféricas r , θ e ϕ . Os vetores que definem a base \mathbf{e}'_r , \mathbf{e}'_θ e \mathbf{e}'_ϕ , do sistema de coordenadas esféricas são relacionados com a base \mathbf{e}'_1 , \mathbf{e}'_2 e \mathbf{e}'_3 , por meio das expressões (Arfken e Weber, 1995):

$$\begin{aligned}
\mathbf{e}'_r &= \sin\theta \cos\phi \mathbf{e}'_1 + \sin\theta \sin\phi \mathbf{e}'_2 + \cos\theta \mathbf{e}'_3, \\
\mathbf{e}'_\theta &= \cos\theta \cos\phi \mathbf{e}'_1 + \cos\theta \sin\phi \mathbf{e}'_2 - \sin\theta \mathbf{e}'_3, \\
\mathbf{e}'_\phi &= -\sin\phi \mathbf{e}'_1 + \cos\phi \mathbf{e}'_2.
\end{aligned} \tag{4.37}$$

Desenvolvendo-se o produto externo $\boldsymbol{\omega}_B \times \mathbf{J}$ da primeira equação de (4.35), onde considera-se que $\mathbf{J} = J\mathbf{e}'_r$, resulta:

$$\begin{aligned}
\frac{d\theta}{dt} &= -\omega_1 \sin\phi + \omega_2 \cos\phi, \\
\frac{d\phi}{dt} &= -\omega_1 \cot\theta \cos\phi - \omega_2 \cot\theta \sin\phi + \omega_3, \quad \theta(0) = \theta_0 \quad \text{e} \quad \phi(0) = \phi_0.
\end{aligned} \tag{4.38}$$

O sistema de equações definido em (4.38) pode ser solucionado exatamente para casos particulares do vetor \mathbf{B} . Nos problemas analisados nesta tese são considerados os seguintes casos: (i) $\mathbf{B} = B_1 \mathbf{e}'_1$; (ii) $\mathbf{B} = B_2 \mathbf{e}'_2$; e (iii) $\mathbf{B} = B_3 \mathbf{e}'_3$. No apêndice D apresentam-se os detalhes da solução deste problema. Na tabela 4.2 apresenta-se um resumo com os resultados obtidos para os 3 casos analisados.

Tabela 4.2. Parâmetros da expressão (4.34) usados para determinação da evolução temporal do vetor \mathbf{J} .

\mathbf{B}	Parâmetros
$B_1 \mathbf{e}'_1$	$\cos\theta = \cos\theta_0 \cos\omega_1 t + \sin\theta_0 \sin\phi_0 \sin\omega_1 t$ $\sin\theta = (1 - \cos^2\theta)^{1/2}$ $\cos\phi = \frac{\sin\theta_0 \cos\phi_0}{\sin\theta}$ $\sin\phi = \left(\tan\phi_0 \cos\omega_1 t - \frac{\sin\omega_1 t}{\tan\theta_0 \cos\phi_0} \right) \cos\phi$
$B_2 \mathbf{e}'_2$	$\cos\theta = \cos\theta_0 \cos\omega_2 t - \sin\theta_0 \cos\phi_0 \sin\omega_2 t$ $\sin\theta = (1 - \cos^2\theta)^{1/2}$ $\sin\phi = \frac{\sin\theta_0 \sin\phi_0}{\sin\theta}$ $\cos\phi = \left(\cot\phi_0 \cos\omega_2 t + \frac{\sin\omega_2 t}{\tan\theta_0 \sin\phi_0} \right) \sin\phi$
$B_3 \mathbf{e}'_3$	$\cos\theta = \cos\theta_0$ $\sin\theta = \sin\theta_0$ $\cos\phi = \cos(\phi_0 + \omega_3 t)$ $\sin\phi = \sin(\phi_0 + \omega_3 t)$

4.2. Fluxo de Massa

4.2.1. Geral

Considera-se um sistema constituído por 2 reservatórios contendo o mesmo gás e ligados por um canal capilar com altura b , largura w e comprimento l , como ilustrado na figura 4.3. No reservatório do lado esquerdo do canal a pressão e a temperatura do gás, são respectivamente, iguais a p_1 e T_1 ; e no reservatório do lado direito do canal a pressão e a temperatura do gás, são respectivamente, iguais a p_2 e T_2 . O gás confinado no sistema descrito pode estar submetido ao efeito de um campo magnético externo (\mathbf{B}). O objetivo deste problema consiste em determinar a variação do fluxo de massa no canal (Φ) em função do campo magnético aplicado:

$$\frac{\delta\Phi(\mathbf{B})}{\Phi} = \frac{\Phi(\mathbf{B}) - \Phi(0)}{\Phi(0)}. \quad (4.39)$$

O fluxo de massa pode ser considerado como função das seguintes variáveis (Sharipov e Seleznev, 1998): (i) da pressão e temperatura do gás; (ii) do regime que caracteriza o gás, definido pelo número de Knudsen (K_n); (iii) das dimensões do canal capilar (l/b); (iv) das interações entre o gás e as superfícies do canal; e (v) do campo magnético externo. De modo geral o fluxo de massa pode ser determinado pela seguinte expressão:

$$\Phi = \Phi_1 - \Phi_2, \quad (4.40)$$

sendo Φ_1 o fluxo de massa que entra no canal pelo reservatório do lado esquerdo e Φ_2 o fluxo de massa que entra no canal pelo reservatório do lado direito.

Figura 4.3. Geometria do canal capilar e definição do sistema de coordenadas.

No regime de moléculas livres ($K_n > 10$), também denominado gás de Knudsen, a taxa do fluxo de massa pode ser calculada em termos da probabilidade de transmissão (W):

$$\Phi = m(s_1 R_1 W_1 - s_2 R_2 W_2), \quad (4.41)$$

sendo m a massa molecular do gás; s_1 e s_2 , são as áreas das seções transversais do canal nas entradas pelos reservatórios, da esquerda e da direita, respectivamente; R_1 e R_2 , são as taxas de efusão das partículas do gás nas entradas do canal pelos reservatórios, da esquerda e da direita, respectivamente; e W_1 e W_2 , são as probabilidades de transmissão das partículas do gás que entram no canal pelos reservatórios, da esquerda e da direita, respectivamente.

As taxas de efusão das partículas do gás são determinadas por (Pathria, 1984):

$$R_i = \frac{N_i}{V_i} \frac{\bar{c}_i}{4}, \quad i = 1, 2. \quad (4.42)$$

sendo N_1 e N_2 , os números de partículas do gás distribuídas nos reservatórios, da esquerda e da direita, respectivamente; V_1 e V_2 , são os volumes dos reservatórios, da esquerda e da direita, respectivamente; e \bar{c}_1 e \bar{c}_2 , são as velocidades moleculares média, nos reservatórios, da esquerda e da direita, respectivamente. A velocidade molecular média depende da temperatura do gás, como pode-se verificar na expressão (2.24).

Considerando-se que: (i) o canal capilar é uniforme ($s_1 = s_2 = bw$) e isotrópico ($W_1 = W_2 = W$), e (ii) o gás em todo o sistema encontra-se na mesma temperatura ($T_1 = T_2 = T$); substituindo-se (4.42) em (4.41), resulta:

$$\Phi = \left(\frac{N_1}{V_1} - \frac{N_2}{V_2} \right) \frac{m bw \bar{c}}{4} W. \quad (4.43)$$

Substituindo-se (2.24) na expressão anterior, e considerando-se que o estado do gás pode ser aproximado como perfeito, resulta:

$$\Phi = bw(p_1 - p_2) \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} W. \quad (4.44)$$

Substituindo-se (4.44) em (4.39), e considerando-se que o sistema, descrito na figura 4.3, encontra-se em condições semelhantes (geometria, gás, temperatura e pressão), conclue-se que a mudança

relativa do fluxo de massa causada pelo efeito de um campo magnético externo \mathbf{B} , pode ser estimada por:

$$\frac{\delta\Phi(\mathbf{B})}{\Phi} = \frac{W(\mathbf{B})}{W(0)} - 1, \quad (4.45)$$

sendo $W(\mathbf{B})$ a probabilidade de transmissão quando o gás encontra-se sob o efeito do campo magnético \mathbf{B} , e $W(0)$ a probabilidade de transmissão quando o campo magnético é nulo.

A probabilidade de transmissão $W(\mathbf{B})$ pode ser estimada pelo método de Monte Carlo da partícula teste (Bird, 1994). Por este método necessita-se simular o movimento de um grande número de partículas. Como não existe a interação entre as moléculas pode-se simular o movimento separadamente para cada partícula. Gera-se cada partícula na seção transversal de entrada do canal com distribuição Maxwelliana de velocidades e uniformemente distribuída ao longo da seção. Simula-se o movimento da partícula no interior do canal, considerando-se a possibilidade da ocorrência de colisões com as superfícies do canal. A partícula pode sair do canal pela seção transversal de entrada ou atravessando todo o canal e saindo pela seção transversal oposta. Simulando-se um gás submetido a um campo magnético \mathbf{B} , e denominando-se por $N(\mathbf{B})$ o número de partículas testadas e por $M(\mathbf{B})$ o número de partículas que atravessam o canal, e usando-se a definição empírica de probabilidade, estima-se:

$$W(\mathbf{B}) = \frac{M(\mathbf{B})}{N(\mathbf{B})}. \quad (4.46)$$

Substituindo-se (4.46) em (4.45), e considerando-se que $N(\mathbf{B}) = N(0) = N$, resulta a seguinte expressão para determinação da relação pretendida:

$$\frac{\delta\Phi(\mathbf{B})}{\Phi} = \frac{M(\mathbf{B})}{M(0)} - 1, \quad (4.47)$$

que depende somente do número de partículas que conseguem atravessar o canal capilar.

Para estimar o valor da relação (4.47) concluiu-se que o método de simulação Monte Carlo da partícula teste, como descrito, é extremamente ineficiente. Para o canal simulado neste trabalho, o valor de W é da ordem de 0.05, para obter-se resultados com precisão de 0.05×10^{-6} para $|\delta\Phi(\mathbf{B})|/\Phi$ necessita-se simular no mínimo $N = 4 \times 10^8$ moléculas, para determinar cada um dos resultados experimentais. No próximo item deste capítulo, propõem-se um método de Monte Carlo que apresenta desempenho superior ao do método da partícula teste, em que se faz uso do método

de amostragem do Hipercubo Latino, de amostras correlacionadas e do conceito de importância amostral (Kaviski e Kremer, 2004; Kaviski e Cumin, 2005).

Nos próximos itens são descritos os procedimentos e os resultados obtidos numericamente para simular os experimentos realizados por Hermans e outros (1986), para investigação do efeito de campos magnéticos no fluxo de massa, num canal prismático, com geometria e nas condições descritas anteriormente. Os experimentos foram realizados na temperatura de $T=295$ K. Para obter-se $K_n \geq 20$, o gás foi mantido sob uma pressão $p \leq 3$ Pa, num aparelho que consistia de um canal com as paredes revestidas com Au (Kaviski, 2003; van der Tol, 2003). Os autores da pesquisa posicionavam o canal em qualquer orientação em relação ao campo magnético, constituído por parte de uma ponte de capilaridade Wheatstone. Medidas de pressões diferenciais sensíveis detectavam mudanças relativas de pequenos fluxos, da ordem de 10^{-5} . O canal (figura 4.3) apresentava as seguintes dimensões (van der Tol e outros, 1985): $b=0.105$ mm, $w=18$ mm, e $l=55$ mm. Os resultados obtidos experimentalmente, que foram usados para comparação nesta tese, foram publicados por van der Tol e outros (1985), e referem-se aos gases: nitrogênio (N_2), monóxido de carbono (CO) e metano (CH_4).

Para os gases N_2 , CO e CH_4 , os resultados obtidos experimentalmente, são apresentados nas tabelas, 4.1, 4.2 e 4.3, respectivamente. Para esses gases a mudança relativa no fluxo de partículas, sujeitos a uma diferença de pressão ($p_1 - p_2$) constante, $|\delta\Phi(\mathbf{B})|/\Phi$ são menores do que 10^{-4} , sendo o efeito maior da ordem de 0.7×10^{-4} , observado para o CH_4 . Este efeito pode ser parcialmente explicado pelo pequeno papel do espalhamento não-instantâneo no metano.

Tabela 4.3. Mudança relativa no fluxo de partículas [$10^6 \delta\Phi(\mathbf{B})/\Phi$] para o nitrogênio (N_2 /Au) em função do campo magnético (van der Tol e outros, 1985).

B (T)	Orientação do campo		
	\hat{x}	\hat{y}	\hat{z}
0.075	1.5	-6.5	1.5
0.150	9.0	-12.2	6.0
0.190	10.5	-15.5	10.5
0.250	18.5	-20.0	11.5
0.300	23.5	-27.0	17.5
0.380	26.5	-27.0	29.0
0.480	33.5	-25.0	30.5
0.600	37.0	-23.0	35.0
0.750	40.0	-17.5	36.0
1.000	29.0	-12.5	28.0
1.200	24.5	-20.5	32.0
1.500	30.0	-13.6	22.5
2.000	28.5	-17.5	24.5
2.200	26.0	-13.5	21.3

Tabela 4.4. Mudança relativa no fluxo de partículas [$10^6 \delta \Phi(B) / \Phi$] para o monóxido de carbono (CO/Au) em função do campo magnético (van der Tol e outros, 1985).

B (T)	Orientação do campo		
	\hat{x}	\hat{y}	\hat{z}
0.150		-14.8	
0.190		-18.5	
0.240		-19.3	
0.310	6.5	-22.2	5.6
0.400	8.3	-23.2	10.0
0.490	8.3	-23.2	14.1
0.620	11.1	-19.4	14.8
0.800	12.8	-16.7	13.9
1.000	10.2	-14.6	9.3
1.250	12.9	-15.9	8.3
1.650	10.0		
2.000	7.5		
2.100		-14.8	10.1
2.300	7.4		10.0

Tabela 4.5. Mudança relativa no fluxo de partículas [$10^6 \delta \Phi(B) / \Phi$] para o metano (CH₄/Au) em função do campo magnético (van der Tol e outros, 1985).

B (T)	Orientação do campo		
	\hat{x}	\hat{y}	\hat{z}
0.050	4.3	-0.5	3.0
0.100	6.5	-10.0	5.0
0.200	22.5	-5.0	7.0
0.300	34.5	-6.0	17.0
0.400	46.5	-6.0	34.0
0.600	65.0	-5.0	47.5
0.800	72.0	-2.5	60.0
1.200	72.5	2.0	59.5
1.500	63.0	2.5	54.0
2.200	55.0	3.0	32.4

Para a molécula do metano também ocorrem as menores mudanças no fluxo de massa, quando o campo magnético atua ao longo do eixo y , que pode ser atribuído pela forma da sua estrutura molecular, sendo dominante uma polarização do tipo \mathbf{J}_y (polarização da bola de tênis). Para as moléculas lineares os ajustes dos resultados experimentais com o modelo teórico (1.2) podem ser considerados de boa qualidade (o modelo teórico é definido com base nos experimentos). Para o CO a polarização dominante é do tipo $\mathbf{J}_x\mathbf{J}_z$ produzida pelos torques simultâneos ao longo dos eixos x e z . Para o N_2 os dois tipos de polarizações, \mathbf{J}_y e $\mathbf{J}_x\mathbf{J}_z$, são igualmente importantes.

4.2.2. Simulação pelo Método de Monte Carlo

Aplicando-se o método de simulação Monte Carlo pretende-se determinar para os gases N_2 , CO e CH_4 , os parâmetros do modelo matemático adotado para representar os aspectos dinâmicos das interações entre moléculas e superfícies. Os parâmetros do modelo matemático, descrito no capítulo 3, são agrupados num vetor, representado por: $\mathbf{p} = (e, \alpha_T, \alpha_R, \alpha_{RO})$. Arbitrando-se um conjunto de n_p parâmetros \mathbf{p}_i , $i = 1, \dots, n_p$, e simulando-se pelo método de Monte Carlo determinam-se os valores de $r_{i,j} = \delta\Phi(\mathbf{B}_j, \mathbf{p}_i) / \Phi(\mathbf{p}_i)$, onde o índice $j = 1, \dots, n_B$, é usado para diferenciar os valores dos n_B campos magnéticos considerados. Através de um método de interpolação tetradimensional e de um modelo de otimização identificam-se os parâmetros que por meio de simulação Monte Carlo melhor se aproximam dos valores obtidos experimentalmente (apresentados nas tabelas 4.3 a 4.5).

Nesta pesquisa o procedimento descrito foi realizado para $n_B = 9$, sendo escolhidos 3 valores para o campo magnético em cada uma das orientações (\hat{x} , \hat{y} e \hat{z}). Para cada conjunto de n_p parâmetros são realizadas 10 ($n_B + 1 = 10$) simulações, considerando-se que devem ser obtidos, também os resultados sem o efeito do campo magnético. Para um mesmo conjunto de parâmetros as simulações são realizadas simultaneamente. Fazendo-se uso deste recurso o tempo de processamento é reduzido, porque aproveitam-se os mesmos valores atribuídos inicialmente para cada molécula nas 10 simulações. Desta maneira também geram-se amostras correlacionadas, produzindo-se resultados para $\delta\Phi(\mathbf{B}) / \Phi$ com altas correlações positivas entre $\Phi(\mathbf{B})$ e $\Phi(0)$, reduzindo-se a variância da relação $\delta\Phi(\mathbf{B}) / \Phi$. Segundo Rubinstein (1981) este é o método mais eficiente para redução da variância de estimativas obtidas através do método de Monte Carlo. Esta conclusão pode ser verificada analisando-se a expressão da variância de $\delta\Phi(\mathbf{B}) / \Phi$.

Considerando-se a expressão geral, derivada por Kendall e Stuart (1969), para a variância da razão entre 2 variáveis aleatórias quaisquer, a variância de $\delta\Phi(\mathbf{B}) / \Phi$ pode ser expressa como:

$$\text{VAR}\left[\frac{\delta\Phi(\mathbf{B})}{\Phi}\right] = \left[\frac{W(\mathbf{B})}{W(0)}\right]^2 \left\{ \frac{\text{VAR}[W(\mathbf{B})]}{W^2(\mathbf{B})} + \frac{\text{VAR}[W(0)]}{W^2(0)} - 2\rho \left[\frac{\text{VAR}[W(\mathbf{B})]\text{VAR}[W(0)]}{W(\mathbf{B})W(0)} \right]^{1/2} \right\}, \quad (4.48)$$

sendo que ρ ($-1 \leq \rho \leq 1$) representa o coeficiente de correlação entre os resultados obtidos com o gás submetido a um campo magnético externo \mathbf{B} e sem os efeitos do campo magnético.

Sabendo-se que $W(0)$ e $W(\mathbf{B})$ são valores esperados de variáveis aleatórias distribuídas segundo o modelo Binomial (Gomide, 1976), e considerando-se a definição (4.46), as seguintes expressões são válidas para $\text{VAR}[W(0)]$ e $\text{VAR}[W(\mathbf{B})]$:

$$\begin{aligned}\text{VAR}[W(0)] &= \frac{[N - M(0)]M(0)}{N}, \\ \text{VAR}[W(\mathbf{B})] &= \frac{[N - M(\mathbf{B})]M(\mathbf{B})}{N}.\end{aligned}\tag{4.49}$$

Substituindo-se (4.49) em (4.48), resulta:

$$\text{VAR}\left[\frac{\delta\Phi(\mathbf{B})}{\Phi}\right] = \frac{1}{N} \left[\frac{M(\mathbf{B})}{M(0)}\right]^2 \left\{ \frac{N - M(\mathbf{B})}{M(\mathbf{B})} + \frac{N - M(0)}{M(0)} - 2\rho \left[\frac{[N - M(\mathbf{B})][N - M(0)]}{M(\mathbf{B})M(0)} \right]^{1/2} \right\}.\tag{4.50}$$

Analisando-se a expressão (4.50) verifica-se que quando $\rho=1$, resulta no menor valor para a variância de $\delta\Phi(\mathbf{B})/\Phi$. Gerando-se amostras altamente correlacionadas para obter-se os resultados de $M(\mathbf{B})$ e $M(0)$, resulta num valor para ρ muito próximo de 1 (ver as considerações apresentadas no item 2.4.2 desta tese). Substituindo-se o valor de $\rho=1$ em (4.50), define-se uma expressão que pode ser usada para estimar o valor mínimo para a variância:

$$\text{VAR}\left[\frac{\delta\Phi(\mathbf{B})}{\Phi}\right] = \frac{1}{N} \left[\frac{M(\mathbf{B})}{M(0)}\right]^2 \left[\left[\frac{N - M(\mathbf{B})}{M(\mathbf{B})} \right]^{1/2} - \left[\frac{N - M(0)}{M(0)} \right]^{1/2} \right]^2.\tag{4.51}$$

Analisando-se o canal capilar em estudo verifica-se que o número de simulações realizadas pode ser reduzido considerando-se as simetrias existentes em relação aos planos paralelos às paredes do canal. As moléculas no plano de entrada do canal capilar ($x=0$) são caracterizadas pelas seguintes variáveis aleatórias: (i) componentes do vetor que identifica a posição: y e z ; (ii) componentes do vetor velocidade translacional: C_x , C_y e C_z ; (iii) energia interna de rotação: E_R ; e (iv) coordenadas esféricas da posição do vetor quantidade de movimento angular molecular \mathbf{J} (ver ilustração na figura 4.2): θ e ϕ . Quando não existe o efeito do campo magnético o resultado da simulação para uma molécula pode ser multiplicado por 4. Quando o campo magnético é diferente de zero o resultado da simulação para esta molécula pode ser multiplicado por 2. Neste último caso, em função da simetria, alteram-se os parâmetros inicialmente sorteados, e o resultado da simulação realizado com pequenas alterações nas condições iniciais, também pode ser multiplicado por 2. Realizando-se as simulações desta forma a expressão (4.47) pode ser reescrita como:

$$\frac{\delta\Phi(\mathbf{B})}{\Phi} = \frac{M_1(\mathbf{B}) + M_2(\mathbf{B})}{2M(0)} - 1, \quad (4.52)$$

sendo $M_1(\mathbf{B})$ o número de partículas do gás, submetido ao campo magnético \mathbf{B} , que atravessam o canal capilar, e que foram inicialmente atribuídas para simular o mesmo gás sem o efeito do campo magnético; e $M_2(\mathbf{B})$ o número de partículas do gás, submetido ao mesmo campo magnético \mathbf{B} , que atravessam o canal capilar, mas que foram atribuídas inicialmente com pequenas alterações em relação as mesmas partículas usadas para simular o gás sem o efeito do campo magnético.

Os resultados obtidos com a relação (4.52) podem ser considerados como determinados em função da simulação de $4N$ partículas, desde que sejam usadas N partículas para estimar $M(0)$, $M_1(\mathbf{B})$ e $M_2(\mathbf{B})$. Na tabela 4.6 apresentam-se alguns detalhes sobre as simetrias existentes. As simetrias são classificadas em quatro grupos: (1) com os planos $y=w/2$ e $z=b/2$; (2) com a reta definida pelos planos $y=w/2$ e $z=b/2$; (3) com o plano $y=w/2$; e (4) com o plano $y=b/2$.

Tabela 4.6. Simetrias consideradas no cálculo da relação (4.52).

Orientação do campo	Descrição da simetria	Atribuição inicial das moléculas na entrada do canal ($x=0$)
-	Com os planos: $y=w/2$ e $z=b/2$	$y, z, C_x, C_y, C_z, E_R, \theta, \phi$
\hat{x}	Com a reta defini- da pelos planos: $y=w/2$ e $z=b/2$	$y, z, C_x, C_y, C_z, E_R, \theta, \phi$ $w-y, z, C_x, -C_y, C_z, E_R, \pi-\theta, \pi-\phi$
\hat{y}	Com o plano: $y=w/2$	$y, z, C_x, C_y, C_z, E_R, \theta, \phi$ $w-y, b-z, C_x, -C_y, -C_z, E_R,$ $\pi-\theta, 2\pi-\phi$
\hat{z}	Com o plano: $z=b/2$	$y, z, C_x, C_y, C_z, E_R, \theta, \phi$ $w-y, z, C_x, -C_y, C_z, E_R, \pi-\theta, \pi-\phi$

Pelo método de Monte Carlo proposto, atribuem-se valores iniciais para uma molécula na entrada do canal ($x=0$) e simula-se o movimento da mesma, considerando-se $B=0$ e para $n_B / 3$ valores de $B \neq 0$, aplicando-se o campo magnético individualmente nas orientações \hat{x} , \hat{y} e \hat{z} . Quando $B \neq 0$, em função da simetria existente (ver na tabela 4.6), alguns dos parâmetros são modificados e novamente simulados. Desta forma, para uma mesma molécula, são obtidos $2n_B + 1$ resultados binários (assinalando-se cada um dos resultados como 0 para a molécula que sai pela seção transversal de entrada no canal, e como 1 para a molécula que consegue atravessar o canal). Para identificar os resultados obtidos com a simulação de cada molécula emprega-se uma variável binária s , sendo que: (i) $s=0$, quando todos os $2n_B + 1$ resultados simulados resultam iguais a 0; e (ii) $s=1$, quando pelo menos um dos resultados, dentre os $2n_B + 1$ simulados é igual a 1.

Analisando-se a expressão (4.52) constata-se que o valor de $\delta\Phi(\mathbf{B})/\Phi$ depende somente do número de moléculas que conseguem atravessar o canal. Verificando-se os resultados obtidos com simulações realizadas para um grande número de moléculas (N_2/Au), em que $s=1$ (ver detalhes no Apêndice G), concluiu-se que as distribuições das variáveis C_x , $\cos\chi$ (χ é o ângulo entre C_x e o módulo da velocidade total da molécula C) e E_R , em que são iniciadas as moléculas na entrada do canal ($x=0$), são estatisticamente distinguíveis daquelas que levam aos resultados $s=0$. Estes argumentos são considerados na definição do método de Monte Carlo usado nesta pesquisa.

Para cada vetor de parâmetros \mathbf{p}_i , $i = 1, \dots, n_p$, o método de Monte Carlo deve ser aplicado em 3 etapas:

- (a) Usando-se o método de amostragem do hipercubo Latino (descrito no item 2.4.3) e através da distribuição de Maxwell são atribuídos valores iniciais para N' moléculas. Simulando-se o movimento destas N' moléculas conclui-se que M' são classificadas no grupo $s=1$.
- (b) Com os valores das variáveis atribuídas inicialmente para as M' moléculas classificadas no grupo $s=1$, definem-se distribuições amostrais para $\cos\chi$ e E_R , que serão usadas para atribuir valores iniciais para as moléculas nas simulações realizadas na próxima etapa do método.
- (c) Usando-se as distribuições amostrais para atribuir valores iniciais para as variáveis e através do método de amostragem do hipercubo Latino sorteia-se um número suficientemente grande de moléculas N'' , para complementar a aplicação do método de simulação. Nesta pesquisa adotou-se $N'' = 9N'$, de forma que o número total de moléculas simuladas resulta $N = 10N'$. Simulando-se o movimento das N moléculas determinam-se os elementos para estimar a relação (4.52).

Na sequência são apresentados os procedimentos considerados na definição de cada uma das etapas do método de Monte Carlo aplicado:

(a) Determinação dos dados para determinação das distribuições de probabilidades que levam em consideração o conceito de importância amostral. Nesta pesquisa adotou-se $N' = 10^7$. No processo de simulação aplicado consideram-se os seguintes procedimentos:

(i) Para usar o método de amostragem do hipercubo latino, descrito no item 2.4.3, subdividem-se as amplitudes das variáveis $0 \leq y \leq w$, $0 \leq z \leq b$, $0 < C_x < \infty$, $-\infty < C_y < +\infty$, $-\infty < C_z < +\infty$, $0 \leq E_R < +\infty$, $0 \leq \theta \leq \pi$ e $0 \leq \phi \leq 2\pi$, em $I=20$ intervalos com probabilidades iguais a $1/I$. Para cada uma das variáveis escolhem-se aleatoriamente um dos intervalos, compondo-se um conjunto com todas as 8 variáveis. Com 20 conjuntos sorteados as 8 variáveis são totalmente estratificadas. Supondo-se que o intervalo sorteado para cada uma das variáveis y , z , C_x , C_y , C_z , E_R , θ e ϕ , são identificados por $i_1, i_3, i_4, i_5, i_6, i_7$ e i_8 (números que variam entre 1 e $I=20$), respectivamente, estas variáveis são iniciadas através das seguintes expressões:

$$y = \frac{w}{I}(i_1 + u_1 - 1), \quad z = \frac{b}{I}(i_2 + u_2 - 1), \quad (4.53)$$

$$C_x = \left(\frac{kT}{m}\right)^{1/2} n_3, \quad (4.54)$$

$$C_y = \left(\frac{kT}{m}\right)^{1/2} n_4, \quad C_z = \left(\frac{kT}{m}\right)^{1/2} n_5, \quad (4.55)$$

$$E_R = -kT \ln\left(\frac{i_6 + u_6 - 1}{I}\right), \quad (4.56)$$

$$\theta = \arccos\left(1 - 2\frac{i_7 + u_7 - 1}{I}\right), \quad \phi = 2\pi\frac{i_8 + u_8 - 1}{I}, \quad (4.57)$$

sendo: u_1, u_2, u_6, u_7 e u_8 , números aleatórios uniformes entre 0 e 1; n_3 é um número aleatório normal positivo com média 0 e variância igual a 1, sorteado no intervalo definido entre os valores $50[1 + (i_3 - 1)/I]$ e $50[1 + (i_3/I)]$, definido com probabilidade $1/(2I)$; e n_4 e n_5 são números aleatórios normais com média 0 e variância igual a 1, sorteados nos intervalos definidos entre os valores $100(i_4 - 1)/I$ e $100i_4/I$, e entre os valores $100(i_5 - 1)/I$ e $100i_5/I$, respectivamente, e definidos com probabilidades iguais a $1/I$. As variáveis aleatórias n_3 , n_4 e n_5 são geradas usando-se o método de aceitação-rejeição, como descrito no apêndice A.

(ii) A simulação do movimento molecular é realizada sucessivamente em intervalos de tempo discretos Δt , estimado por:

$$\Delta t = \text{Min}(\Delta t_x, \Delta t_y, \Delta t_z), \quad (4.58)$$

sendo:

$$\Delta t_x = (l - x) / C_x \quad \text{se } C_x > 0, \quad \text{ou } \Delta t_x = -x / C_x \quad \text{se } C_x < 0, \quad (4.59)$$

$$\Delta t_y = (w - y) / C_y \quad \text{se } C_y > 0, \quad \text{ou } \Delta t_y = -y / C_y \quad \text{se } C_y < 0, \quad (4.60)$$

$$\Delta t_z = (b - z) / C_z \quad \text{se } C_z > 0, \quad \text{ou } \Delta t_z = -z / C_z \quad \text{se } C_z < 0. \quad (4.61)$$

Quando $\Delta t = \text{Min}(\Delta t_x, \Delta t_y, \Delta t_z) = \Delta t_x$ conclue-se que a molécula consegue sair do canal, sendo que se $C_x > 0$ a molécula atravessa o canal e quando $C_x < 0$ a saída ocorre pela entrada do canal. Nos outros casos ocorrem colisões com as paredes do canal, definidos por um dos planos $y=0$, $y=w$, $z=0$ ou $z=b$.

Quando existe um campo magnético externo atuando no sistema, durante o intervalo de tempo Δt deve ser simulado o movimento de precessão do eixo de rotação da molécula, aplicando-se o formulário apresentado na tabela 4.2, alterando-se as coordenadas esféricas (θ, ϕ) do vetor quantidade de movimento angular (\mathbf{J}).

(iii) Quando conclue-se que ocorrem colisões com as paredes do canal emprega-se o método descrito no apêndice C para determinação da nova posição da molécula (x', y', z') , que desta forma estará localizada num dos planos ($y=0$, $y=w$, $z=0$ ou $z=b$) que representam as paredes do canal. Com o modelo matemático adotado para representar os aspectos dinâmicos das interações entre moléculas e superfícies, formulado no item 3.4, determinam-se os componentes da velocidade de translação e da energia interna de rotação, após a ocorrência da reflexão molecular. O processo de simulação prossegue executando-se o passo (ii) até que a molécula consiga sair do canal.

(b) Determinação das distribuições de probabilidades de $\cos\chi$ e E_R , que levam em consideração o conceito de importância amostral, realizada com o auxílio das N' simulações obtidas para os $n_B + 1$ resultados, conforme apresentado na etapa (a). Os seguintes procedimentos devem ser considerados:

(i) Substituindo-se $C = C_x \cos\chi$ em $C^2 = C_x^2 + C_y^2 + C_z^2$, obtêm-se a expressão para a variável C_x em função da variável $\cos\chi$:

$$C_x = \left(\frac{C_y^2 + C_z^2}{1 - \cos^2\chi} \right)^{1/2} \cos\chi. \quad (4.62)$$

Em função das análises realizadas com os resultados obtidos para a geração dos valores iniciais para as variáveis das moléculas (N_2/Au) classificadas no grupo $s=1$, constatou-se que pode-se adotar uma distribuição de probabilidades parabólica para o $\cos\chi$. Para uma variável aleatória v o modelo parabólico apresenta a seguinte função densidade de probabilidade:

$$f(v) = a_0 + 2a_1v + 3a_2v^2 + 4a_3v^3, \quad (4.63)$$

sendo que: $v=\cos\chi$; e a_0, a_1, a_2 e a_3 são os parâmetros do modelo, que podem ser estimados pelo método dos mínimos quadrados, adicionando-se a condição $a_1 + a_1 + a_2 + a_3 = 1$.

Aplicando-se o método dos mínimos quadrados os parâmetros do modelo (4.63) são obtidos solucionando-se o seguinte sistema de equações:

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^{M'} v_i^2 (a_0 + a_1v_i + a_2v_i^2 + a_3v_i^3) + \frac{1}{2}\varpi &= \sum_{i=1}^{M'} v_i F_i, \\ \sum_{i=1}^{M'} v_i^3 (a_0 + a_1v_i + a_2v_i^2 + a_3v_i^3) + \frac{1}{2}\varpi &= \sum_{i=1}^{M'} v_i^2 F_i, \\ \sum_{i=1}^{M'} v_i^4 (a_0 + a_1v_i + a_2v_i^2 + a_3v_i^3) + \frac{1}{2}\varpi &= \sum_{i=1}^{M'} v_i^3 F_i, \\ \sum_{i=1}^{M'} v_i^5 (a_0 + a_1v_i + a_2v_i^2 + a_3v_i^3) + \frac{1}{2}\varpi &= \sum_{i=1}^{M'} v_i^4 F_i, \\ a_1 + a_1 + a_2 + a_3 &= 1, \end{aligned} \quad (4.64)$$

sendo F_i , para $i=1, \dots, M'$, a probabilidade da ocorrência de cada valor amostral de $v_i = \cos\chi_i$; e ϖ é um multiplicador de Lagrange.

(ii) Em função das análises realizadas com os resultados obtidos para a geração dos valores iniciais para as variáveis das moléculas (N_2/Au) classificadas no grupo $s=1$, constatou-se que pode-se adotar uma distribuição de probabilidades Gama para a energia interna de rotação E_R . A variável aleatória E_R é distribuída segundo o modelo Gama se a sua função densidade de probabilidade possuir a seguinte forma:

$$f(E_R) = \frac{\lambda^r}{\Gamma(r)} (E_R)^{r-1} \exp(-\lambda E_R), \quad (4.65)$$

sendo que, r e λ são parâmetros que podem ser estimados pelo método dos momentos, solucionando-se o seguinte sistema de equações (Obeysekera e Yevjevich, 1985):

$$\overline{E_R} = r / \lambda, \quad \overline{E_R^2} = r(1 + r) / \lambda^2, \quad (4.66)$$

sendo $\overline{E_R}$ e $\overline{E_R^2}$, a média das energias internas de rotação e a média dos quadrados das energias internas de rotação, respectivamente, dos dados amostrais com que foram iniciadas as M' moléculas classificadas no grupo $s=1$.

(c) Usando-se as distribuições amostrais para atribuir valores iniciais para as variáveis $\cos\chi$ e E_R , e através do método de amostragem do hipercubo Latino sorteia-se um número suficientemente grande de moléculas N'' , para complementar a aplicação do método de simulação. Nesta etapa do método de Monte Carlo são considerados os seguintes procedimentos:

(i) As variáveis y , z , C_y , C_z , θ e ϕ , são iniciadas para cada molécula usando-se as expressões definidas em (4.53), (4.55) e (4.57).

(ii) Usando-se o método de amostragem do hipercubo Latino sorteia-se uma variável aleatória $v = \cos\chi$ considerando-se o modelo parabólico (4.63). Subdivide-se a amplitude da variável $0 \leq v \leq 1$ em $I=20$ intervalos com probabilidades iguais a $1/I$. Supondo-se que o intervalo sorteado para a variável $\cos\chi$ é identificada por i_3 , sorteia-se um número aleatório parabólico v_3 no intervalo definido entre os valores $100(i_3 - 1) / I$ e $100i_3 / I$, com probabilidade igual a $1 / I$. A variável aleatória v_3 é gerada usando-se o método de aceitação-rejeição, como descrito no apêndice A. A variável C_x é iniciada através da seguinte expressão:

$$C_x = \left(\frac{C_y^2 + C_z^2}{1 - v_3^2} \right)^{1/2} v_3. \quad (4.67)$$

(iii) Usando-se o método de amostragem do hipercubo latino sorteia-se uma variável aleatória E_R considerando-se a distribuição Gama (4.65). Subdivide-se a amplitude da variável $0 \leq E_R < \infty$ em $I=20$ intervalos com probabilidades iguais a $1/I$. Supondo-se que o intervalo sorteado para a variável E_R é identificada por i_6 , sorteia-se uma variável aleatória Gama g_6 no intervalo definido entre os valores $100(i_6 - 1) / I$ e $100i_6 / I$, com probabilidade igual a $1 / I$. A variável aleatória g_6 é gerada usando-se o método de aceitação-rejeição, como descrito no apêndice A. O valor da energia interna de rotação da molécula iniciada é simplesmente $E_R = g_6$.

(iv) A simulação do movimento molecular é realizada como descrito nos passos (ii) e (iii) da etapa (a) do método de Monte de Carlo.

4.2.3. Análise das Simulações e Resultados

Para determinação do conjunto de parâmetros $\mathbf{p} = (e, \alpha_T, \alpha_R, \alpha_{RO})$ que conduzem aos resultados para a relação (4.45) estimadas pelo método de Monte Carlo (Kaviski e Kremer, 2004) que mais se aproximem dos valores obtidos experimentalmente, são consideradas as seguintes etapas:

(i) Para n_p conjuntos de parâmetros \mathbf{p}_i , $i = 1, \dots, n_p$, aplica-se o método de Monte Carlo, simulando-se o movimento de 4×10^8 moléculas, que são usadas para estimar os valores de:

$$r_{i,j} = \delta\Phi(\mathbf{B}_j, \mathbf{p}_i) / \Phi(\mathbf{p}_i), \quad i = 1, \dots, n_p, \quad j = 1, \dots, n_B. \quad (4.68)$$

(ii) Usando-se o método de interpolação com multiquádricas (Hardy, 1971; Yanalak, 2003), definem-se superfícies interpoladoras para $r_{i,j}$. Com este método de interpolação estima-se o valor \hat{r}'_j em função de um conjunto qualquer de parâmetros $\mathbf{p}' = (e', \alpha'_T, \alpha'_R, \alpha'_{RO})$, usando-se a seguinte expressão:

$$\hat{r}'_j = e' \sum_{i=1}^{n_p} \beta_{i,j} \left[\left(\frac{e' - e_i}{e_a} \right)^2 + \left(\frac{\alpha'_T - \alpha_{T,i}}{\alpha_{T,a}} \right)^2 + \left(\frac{\alpha'_R - \alpha_{R,i}}{\alpha_{R,a}} \right)^2 + \left(\frac{\alpha'_{RO} - \alpha_{RO,i}}{\alpha_{RO,a}} \right)^2 \right]^{1/2}, \quad (4.69)$$

sendo: $\beta_{i,j}$, $i = 1, \dots, n_p$, $j = 1, \dots, n_B$, $n_p n_B$ parâmetros que são determinados através da solução de n_B sistemas de n_p equações lineares; e e_a , $\alpha_{T,a}$, $\alpha_{R,a}$, $\alpha_{RO,a}$, são respectivamente, iguais as amplitudes dos parâmetros e , α_T , α_R , α_{RO} , estimadas em função dos n_p amostrados. Estas amplitudes são usadas para uniformizar a influência dos termos da expressão (4.69), e como consequência conseguir estimar valores que não sejam afetados pela magnitude dos parâmetros considerados. Os n_B sistemas de n_p equações lineares são definidos impondo-se a condição de que a expressão (4.69) satisfaça $r_{i,j}$.

(iii) Através de um método computacional, composto por um algoritmo de otimização e das funções interpoladoras multiquádricas (4.69), realiza-se a pesquisa do valor de $\mathbf{p}' = (e', \alpha'_T, \alpha'_R, \alpha'_{RO})$ que minimiza a seguinte função objetivo:

$$F = \sum_{j=1}^{n_B} |\hat{r}'_j - r_j^{exp}|, \quad (4.70)$$

sendo r_j^{exp} os valores obtidos experimentalmente para a expressão (4.39), cujos valores são apresentados nas tabelas 4.3, 4.4 e 4.5, respectivamente, para os gases N_2 , CO e CH_4 . O algoritmo de otimização utilizado é fundamentado nos mecanismos de evolução de seres vivos (algoritmo genético). Este algoritmo encontra-se descrito no apêndice F.

Usando-se os procedimentos descritos anteriormente foram determinados os parâmetros do modelo matemático adotado para representar as colisões entre moléculas e superfícies que otimizam a função (4.70). Os resultados obtidos para os gases N_2 , CO e CH_4 , simulados em canais capilares revestidos com Au, são apresentados na tabela 4.7.

Para realizar uma análise de sensibilidade nos valores dos parâmetros adotados para o modelo que representa as colisões entre moléculas e superfícies foram determinadas as precisões para cada um dos parâmetros. Foram estimados valores mínimos e máximos considerando-se uma variação de 10% no valor da função objetivo (4.70) enquanto são mantidos fixos os outros 3 parâmetros. Estes resultados são apresentados na tabela 4.8.

Com os parâmetros apresentados na tabela 4.7, usando-se o método de Monte Carlo proposto nesta tese foram determinados os valores da mudança relativa no fluxo de partículas para os gases N_2 , CO e CH_4 , simulados em canais revestidos com Au, como função do campo magnético. Na tabela 4.9 apresentam-se os resultados obtidos. Chama-se a atenção para o fato de que o desvio padrão dos resultados obtidos pelo método de Monte Carlo proposto é inferior a 10^{-7} . O desvio padrão das estimativas é definido como a raiz quadrada de $VAR[\delta\Phi(\mathbf{B}) / \Phi]$, definido na expressão (4.51).

Os valores estimados para os parâmetros do modelo matemático usado para representar as colisões entre as moléculas e superfícies (tabela 4.7) são diferentes para cada uma das moléculas. Estas diferenças podem ser explicadas pelos diferentes tipos de polarizações que são dominantes para cada uma das moléculas, como descrito nos itens 1.2.4 e 4.2.1, desta tese.

Os resultados apresentados na tabela 4.9 demonstram que o modelo matemático adotado para simular as interações entre moléculas e superfícies tem um comportamento, cuja qualidade é diretamente proporcional ao valor do campo magnético. A razão das discrepâncias que surgem quando os valores do campo magnético são baixos, podem ser explicados pela simplicidade do modelo paramétrico adotado. Provavelmente com o emprego de modelos mais completos, como descritos por Billing (2000), Cercignani (2000), e Cercignani e Lampis (1971), poderiam ser obtidos resultados com melhor qualidade. Os algoritmos que representam estes modelos geralmente são mais complexos e quando são executados bilhões de vezes podem aumentar significativamente o tempo de processamento computacional.

Tabela 4.7. Parâmetros do modelo matemático usado para representar as colisões entre moléculas e superfícies.

Gás	e	α_T	α_R	α_{RO}
N ₂	0.0188	0.437	0.469	0.723
CO	0.00469	0.156	0.750	0.291
CH ₄	0.183	0.164	0.342	0.734

Tabela 4.8. Valores mínimo, adotado e máximo dos parâmetros do modelo matemático usado para representar as colisões entre moléculas e superfícies.

Gás	Valores	e	α_T	α_R	α_{RO}
N ₂	Mínimo	0.0184	0.404	0.453	0.720
	Adotado	0.0188	0.437	0.469	0.723
	Máximo	0.0191	0.454	0.485	0.725
CO	Mínimo	0.00413	0.153	0.739	0.283
	Adotado	0.00469	0.156	0.750	0.291
	Máximo	0.00494	0.167	0.759	0.293
CH ₄	Mínimo	0.182	0.161	0.333	0.729
	Adotado	0.183	0.164	0.342	0.734
	Máximo	0.185	0.166	0.347	0.739

Tabela 4.9. Resultados obtidos pelo método de Monte Carlo para a mudança relativa no fluxo de partículas de gases simulados em canais revestidos com Au [$10^6 \delta\Phi(\mathbf{B}) / \Phi$].

Gás	B (T)	Orientação do campo magnético (\mathbf{B})					
		\hat{x}		\hat{y}		\hat{z}	
		Exp.	MMC	Exp.	MMC	Exp.	MMC
N_2	0.15	9.0	8.1	-12.2	-13.2	6.0	10.2
	0.75	40.0	40.0	-17.5	-17.4	36.0	26.0
	2.00	28.5	38.4	-17.5	-17.5	24.5	24.5
CO	0.15			-14.8	-14.8		
	0.31	6.5	15.6			5.6	5.6
	0.40			-23.2	-22.7		
	0.62					14.8	14.8
	0.80	12.8	12.8				
	2.10			-14.8	-16.5		
	2.30	7.4	7.7			10.0	10.0
CH_4	0.10	6.5	6.5	-10.0	-30.0	5.0	20.7
	0.80	72.0	72.0	-2.5	-2.5	60.0	60.0
	2.20	55.0	55.0	3.0	3.0	32.4	32.4

Obs.: Exp. - Resultados experimentais.

MMC - Resultados obtidos pelo método de Monte Carlo.

Como os valores dos parâmetros $\mathbf{p} = (e, \alpha_T, \alpha_R, \alpha_{RO})$ são conhecidos torna-se possível representar a mudança relativa no fluxo de partículas $[\delta\Phi(\mathbf{B})/\Phi]$ para gases simulados em canais revestidos com Au, em função do campo magnético externo \mathbf{B} , como mostrado nas figuras 4.4 à 4.12. Nestas figuras também são locados os valores experimentais, cujos resultados foram publicados por van der Tol, Hermans e Beenakker (1985 e 1986) e por Hermans, van der Tol e Beenakker (1986).

Nas figuras 4.4, 4.5 e 4.6, apresentam-se os resultados para o gás N_2 , podendo-se concluir que os valores estimados pelo método de Monte Carlo para a relação $\delta\Phi(\mathbf{B})/\Phi$ adaptam-se melhor aos resultados experimentais quando o campo magnético externo é paralelo aos vetores \hat{y} e \hat{z} , quando comparados com os resultados obtidos em função do campo magnético externo paralelo ao vetor \hat{x} . Como mostrado nas figuras 4.7, 4.8 e 4.9, verifica-se que os resultados estimados para o gás CO, pelo método de Monte Carlo, para a relação $\delta\Phi(\mathbf{B})/\Phi$ apresentam um bom ajustamento em relação aos resultados experimentais em todas as 3 direções em que o campo magnético externo é aplicado. As curvas obtidas para o gás CH_4 são apresentadas nas figuras 4.10, 4.11 e 4.12, sendo que pode-se concluir que os resultados estimados pelo método de Monte Carlo para a relação $\delta\Phi(\mathbf{B})/\Phi$ são de qualidade regular quando comparados com os resultados obtidos experimentalmente e analisados em função do campo magnético externo aplicado nas 3 direções que foram analisadas.

No apêndice H apresenta-se uma análise da qualidade dos resultados fundamentada num índice estatístico, determinado em função dos intervalos de confiança estabelecidos para a variação do fluxo de massa relativo, estimado pelo método de Monte Carlo. As conclusões foram concordantes com os comentários apresentados anteriormente.

4.3. Fluxo de Calor

4.3.1. Geral

Considera-se um sistema constituído por 2 placas planas e paralelas com dimensões muito maiores do que a distância b entre elas, instaladas internamente num reservatório contendo um mesmo gás. No reservatório a pressão do gás é mantida constante e igual a p . As temperaturas das placas são mantidas constantes, sendo igual a T_l na placa inferior e T_s na placa superior. Considera-se que $T_l > T_s$. Na figura 4.13 apresenta-se um diagrama esquemático das 2 placas e do sistema de coordenadas.

O gás confinado no sistema descrito pode estar submetido ao efeito de um campo magnético externo e constante (\mathbf{B}). O objetivo deste problema consiste em determinar a variação do fluxo de calor perpendicular às placas, na direção do vetor \hat{z} ($Q \equiv Q_z = \mathbf{Q} \cdot \hat{z}$), em função do campo magnético aplicado:

$$\frac{\Delta Q(\mathbf{B})}{|\Delta Q(\mathbf{B}_{sat})|} = \frac{Q(\mathbf{B}) - Q(0)}{|Q(\mathbf{B}_{sat}) - Q(0)|}, \quad (4.71)$$

sendo $\mathbf{B}_{sat} = B_{sat} \hat{x}$, um vetor indução magnética cuja magnitude (B_{sat}) causa um efeito de saturação (ver comentários no glossário).

A saturação ocorre quando: $\omega_B t_l \rightarrow \infty$; sendo $\omega_B t_l$ um parâmetro característico do problema investigado, definido como o produto entre a frequência de precessão molecular (ω_B) com um intervalo de tempo característico (t_l) que representa a duração do movimento livre da molécula entre as placas. Define-se ω_B pela expressão (4.33) e t_l por:

$$t_l = b \left(\frac{m}{2kT} \right)^{1/2}, \quad (4.72)$$

sendo b a distância entre as placas e T a temperatura do gás com massa molecular m .

O fluxo de calor pode ser considerado como função das seguintes variáveis: (i) da pressão do gás e da temperatura das placas; (ii) do regime que caracteriza o gás, definido pelo número de Knudsen K_n ; (iii) da distância entre as placas b ; (iv) das interações entre o gás e as superfícies das placas; e (v) do campo magnético externo.

De modo geral o componente do fluxo de calor ($Q_z = \mathbf{Q} \cdot \hat{\mathbf{z}}$) na direção z pode ser definido pela seguinte expressão (Bird, 1994):

$$Q_z = \frac{1}{2} nm \overline{(C - \bar{C})^2 (C_z - \bar{C}_z)} + n \overline{E_R (C_z - \bar{C}_z)}, \quad (4.73)$$

sendo n o número de moléculas por unidade de volume, m a massa molecular, C o módulo do vetor velocidade peculiar translacional, $C_z = \mathbf{C} \cdot \hat{\mathbf{z}}$ o componente da velocidade \mathbf{C} na direção z , e E_R a energia interna de rotação molecular. Nas análises apresentadas na seqüência considera-se $n=1$, dado que a variável examinada $\Delta Q(\mathbf{B}) / |\Delta Q(\mathbf{B}_{sat})|$ independe de n .

No regime de moléculas livres ($K_n > 10$), também denominado gás de Knudsen, o fluxo de calor entre as placas paralelas pode ser estimado usando-se o método de Monte Carlo, simulando-se durante um tempo total pré-fixado (t_t) o movimento individual e independente de um grande número de moléculas (N). Na determinação das estimativas de $Q(0)$ e $Q(\mathbf{B})$, elementos que fazem parte da expressão (4.71), quando é usado o método de Monte Carlo, em geral é necessário que sejam realizadas simulações por um longo intervalo de tempo para que os resultados obtidos sejam definidos por um processo estocástico que possa ser considerado como estacionário.

Figura 4.13. Geometria e definição do sistema de coordenadas.

Como decrito no item 2.3 desta tese, para abreviar o tempo total de análise realizado com cada uma das moléculas, pode-se empregar modelos de regressão assintóticos, para obter-se os resultados do processo estocástico estacionário. Para o problema que está sendo examinado pode-se definir um processo estocástico discreto, determinando-se em cada instante de tempo ($t = \Delta t, 2\Delta t, \dots, N_t \Delta t$), estimativas de $Q_t(0)$ e $Q_t(\mathbf{B})$, obtidas em função de N moléculas simuladas durante um período de tempo total $t_t = N_t \Delta t$. Desta forma pode-se redefinir a expressão (4.71), considerando-se que:

$$Q(0) \equiv \hat{E}[Q_\infty(0)] \quad \text{e} \quad Q(\mathbf{B}) \equiv \hat{E}[Q_\infty(\mathbf{B})]. \quad (4.74)$$

Os valores de $\hat{E}[Q_\infty(0)]$ e $\hat{E}[Q_\infty(\mathbf{B})]$ são estimados através de previsões realizadas para $t \rightarrow \infty$ usando-se um modelo de regressão assintótico, com os parâmetros sendo estimados usando-se o método dos mínimos quadrados em função dos $N_t = t_t / \Delta t$ valores amostrais obtidos com o método de simulação Monte Carlo. Em cada instante de tempo o processo de simulação com N moléculas é repetido N_S vezes, para que possam ser estimados $E[Q_t(0)]$ e $E[Q_t(\mathbf{B})]$, usando-se as seguintes expressões:

$$E[Q_t(0)] = \frac{1}{N_S} \sum_{j=1}^{N_S} Q_{t,j}(0) \quad \text{e} \quad E[Q_t(\mathbf{B})] = \frac{1}{N_S} \sum_{j=1}^{N_S} Q_{t,j}(\mathbf{B}), \quad (4.75)$$

onde $Q_{t,j}(0)$ e $Q_{t,j}(\mathbf{B})$, com $t = 1, \dots, N_t$ e $j = 1, \dots, N_S$, são os fluxos de calor determinados através da simulação de N moléculas.

Como mostrado no item 2.3.1 desta tese, também podem ser estimados os valores de $\text{VAR}[Q_t(0)]$ e $\text{VAR}[Q_t(\mathbf{B})]$:

$$\begin{aligned} \text{VAR}[Q_t(0)] &= \frac{1}{N_S - 1} \sum_{j=1}^{N_S} \{Q_{t,j}(0) - E[Q_t(0)]\}^2 \quad \text{e} \\ \text{VAR}[Q_t(\mathbf{B})] &= \frac{1}{N_S - 1} \sum_{j=1}^{N_S} \{Q_{t,j}(\mathbf{B}) - E[Q_t(\mathbf{B})]\}^2. \end{aligned} \quad (4.76)$$

Através de previsões usando-se modelos assintóticos, desenvolvidos para os resultados expressos em (4.76), também podem ser estimados os valores de $\hat{\text{VAR}}[Q_\infty(0)]$ e $\hat{\text{VAR}}[Q_\infty(\mathbf{B})]$. Expressões para estimar a variância de $\Delta Q(\mathbf{B}) / |\Delta Q(\mathbf{B}_{sat})|$ são apresentadas no próximo item deste capítulo.

Substituindo-se (4.74) em (4.71), resulta:

$$\frac{\Delta Q(\mathbf{B})}{|\Delta Q(\mathbf{B}_{sat})|} = \frac{\hat{E}[Q_{\infty}(\mathbf{B}) - Q_{\infty}(0)]}{|\hat{E}[Q_{\infty}(\mathbf{B}_{sat}) - Q_{\infty}(0)]|}. \quad (4.77)$$

Com o auxílio da expressão (4.77) serão estimados os valores da mudança relativa no fluxo de calor para o problema em questão.

O método de Monte Carlo usado para resolver o problema descrito é semelhante ao apresentado no item 4.2.2 (análise do fluxo de massa), em que se faz uso do método de amostragem do Hipercubo Latino e de amostras correlacionadas (técnicas descritas e validadas no capítulo 2).

Nos próximos itens são descritos os procedimentos e os resultados obtidos numericamente para simular os experimentos realizados por Borman e outros (1983), para investigação do efeito de campos magnéticos no fluxo de calor, entre placas paralelas, com geometria e nas condições descritas anteriormente. Os experimentos foram realizados com temperaturas nas placas de $T_I = 295\text{K}$ e $T_S = 400\text{K}$. Para obter-se $K_n \approx 25$, o gás foi mantido sob uma pressão $p \approx 0.133\text{ Pa}$, num dispositivo composto por um reservatório contendo 2 placas paralelas com as paredes revestidas com Au. Os autores da pesquisa posicionavam o sistema contendo as 2 placas paralelas em qualquer orientação em relação ao campo magnético. As medidas realizadas apresentavam uma precisão em $\Delta Q(\mathbf{B})$ da ordem de 5%. O sistema (figura 4.13) apresentava as seguintes dimensões (Borman e outros, 1983): $b=2.1\text{ mm}$, com as placas medindo $40\text{ mm} \times 50\text{ mm}$. Os resultados obtidos experimentalmente, que foram usados para comparação nesta tese, foram publicados por Borman e outros (1983), e referem-se aos gases: nitrogênio (N_2) e monóxido de carbono (CO).

Para os gases N_2 e CO, os resultados obtidos experimentalmente, são apresentados nas tabelas, 4.1, 4.10 e 4.11, respectivamente. Para esses gases a mudança relativa no fluxo de calor $[\Delta Q(\mathbf{B})/Q(0)]$, como consequência de uma diferença de temperatura constante entre as placas ($T_I - T_S = 105\text{K}$), é da ordem de 10^{-3} . Segundo os autores da pesquisa, a magnitude da mudança relativa no fluxo de calor depende do grau de não-esferecidade das interações das moléculas com as superfícies das placas (ver observações no item 1.2.5 desta tese).

Borman e outros (1983), desenvolveram vários modelos teóricos que podem ser ajustados para a mudança relativa no fluxo de calor, os quais são apresentados no item 1.2.5. Os modelos com melhor aderência são definidos pelas expressões (1.12) e (1.17), quando $\mathbf{B} = B\hat{\mathbf{x}}$ e $\mathbf{B} = B\hat{\mathbf{z}}$, respectivamente. Deve-se considerar que estes modelos denominados como teóricos são definidos com base nos dados obtidos experimentalmente.

Tabela 4.10. Mudança relativa no fluxo de calor $[-\Delta Q(B)/\Delta Q(B_{sat})]$ para o nitrogênio (N_2/Au) em função do campo magnético (Borman e outros, 1983).

B (T)	Orientação do campo		B (T)	Orientação do campo	
	\hat{x}	\hat{z}		\hat{x}	\hat{z}
0.007324	0.480	0.138	0.080570	1.026	0.468
0.012207	0.840	0.270	0.090820	1.002	
0.018070	1.098	0.378	0.096190		0.444
0.022950	1.194	0.450	0.102050	1.014	
0.028320	1.236	0.504	0.111330	0.996	
0.033690	1.224	0.534	0.111820		0.438
0.038570	1.194	0.546	0.122070	0.996	
0.043460	1.188	0.546	0.127930		0.432
0.049320	1.152	0.540	0.133300	1.008	
0.054200	1.110	0.528	0.143550		0.438
0.059570	1.086	0.522	0.146000	1.014	
0.063960	1.056	0.504	0.156250	1.008	
0.069820	1.050	0.498	0.160640		0.450

Tabela 4.11. Mudança relativa no fluxo de calor $[-\Delta Q(B)/\Delta Q(B_{sat})]$ para o monóxido de carbono (CO/Au) em função do campo magnético (Borman e outros, 1983).

B (T)	Orientação do campo		B (T)	Orientação do campo	
	\hat{x}	\hat{z}		\hat{x}	\hat{z}
0.006836	0.414	0.126	0.062500	1.050	0.504
0.011719	0.822	0.252	0.067383	1.020	
0.016602	1.122	0.354	0.072754	1.026	
0.021484	1.176	0.426	0.078125	1.014	
0.026367	1.236	0.480	0.087402	1.002	0.468
0.032226	1.200	0.510	0.103516	1.008	0.468
0.036621	1.182	0.540	0.118164	1.020	0.456
0.041504	1.146	0.558	0.133790	0.990	0.456
0.046875	1.122	0.540	0.149414	1.002	
0.052246	1.086	0.534	0.162109	1.002	
0.057617	1.068	0.516			

4.3.2. Simulação pelo Método de Monte Carlo

Aplicando-se o método de simulação Monte Carlo pretende-se determinar para os gases N_2 e CO , os valores da mudança relativa no fluxo de calor $|\Delta Q(\mathbf{B})/\Delta Q(\mathbf{B}_{sat})|$, considerando-se como conhecidos os parâmetros do modelo matemático adotado para representar os aspectos dinâmicos das interações entre moléculas e superfícies que foram estimados através da análise do fluxo de massa num canal capilar com as paredes revestidas com Au. Os parâmetros do modelo matemático adotado para representar os aspectos dinâmicos das interações entre moléculas e superfícies estão relacionados em função do tipo de gás na tabela 4.7.

Para um conjunto selecionado de valores do campo magnético: $\mathbf{B}_1, \dots, \mathbf{B}_{2n_B}$ (sendo que os primeiros n_B valores são campos aplicados na direção x e os últimos n_B valores são campos aplicados na direção z), em que existem observações experimentais para a mudança relativa entre fluxos de calor $|\Delta Q(\mathbf{B}_i)/\Delta Q(\mathbf{B}_{sat})|$, com $i=1, \dots, 2n_B$, são realizadas simulações simultâneas com o método de Monte Carlo, para determinar: $Q(0)$, $Q(\mathbf{B}_{sat})$, $Q(\mathbf{B}_1), \dots, Q(\mathbf{B}_{n_B})$. Fazendo-se uso do recurso descrito, de realizar as simulações simultaneamente, consegue-se obter os seguintes benefícios: (i) redução no tempo de processamento computacional, porque aproveitam-se as mesmas atribuições iniciais para cada molécula; e (ii) geram-se amostras correlacionadas, produzindo-se resultados estimados para $|\Delta Q(\mathbf{B})/\Delta Q(\mathbf{B}_{sat})|$ obtidos com altas correlações positivas entre $\Delta Q(\mathbf{B})$ e $\Delta Q(\mathbf{B}_{sat})$, reduzindo-se a variância da relação procurada.

Segundo Rubinstein (1981) a geração de amostras correlacionadas é o método mais eficiente para redução da variância de estimativas obtidas através do método de simulação Monte Carlo. Esta conclusão pode ser verificada analisando-se a expressão da variância da estimativa de $|\Delta Q(\mathbf{B})/\Delta Q(\mathbf{B}_{sat})|$.

Considerando-se a expressão geral, derivada por Kendall e Stuart (1969), para a variância da razão entre 2 variáveis aleatórias quaisquer, a variância de $|\Delta Q(\mathbf{B})/\Delta Q(\mathbf{B}_{sat})|$ pode ser expressa como:

$$\begin{aligned} \text{VAR}\left[\frac{\Delta Q(\mathbf{B})}{|\Delta Q(\mathbf{B}_{sat})|}\right] = & \left[\frac{\Delta Q(\mathbf{B})}{\Delta Q(\mathbf{B}_{sat})}\right]^2 \left\{ \frac{\text{VAR}[\Delta Q(\mathbf{B})]}{\Delta Q^2(\mathbf{B})} + \frac{\text{VAR}[\Delta Q(\mathbf{B}_{sat})]}{\Delta Q^2(\mathbf{B}_{sat})} \right. \\ & \left. - 2\rho_1 \left[\frac{\text{VAR}[\Delta Q(\mathbf{B})]\text{VAR}[\Delta Q(\mathbf{B}_{sat})]}{\Delta Q(\mathbf{B})\Delta Q(\mathbf{B}_{sat})} \right]^{1/2} \right\}, \end{aligned} \quad (4.78)$$

sendo que ρ_1 ($-1 \leq \rho_1 \leq 1$) representa o coeficiente de correlação entre os resultados obtidos para $\Delta Q(\mathbf{B})$ e $\Delta Q(\mathbf{B}_{sat})$.

As variâncias de $\Delta Q(\mathbf{B})$ e $\Delta Q(\mathbf{B}_{sat})$ são determinadas usando-se as seguintes expressões:

$$\begin{aligned} \text{VAR}[\Delta Q(\mathbf{B})] &= \text{VAR}[Q(\mathbf{B})] + \text{VAR}[Q(0)] - 2\rho_2 \{\text{VAR}[Q(\mathbf{B})]\text{VAR}[Q(0)]\}^{1/2}, \\ \text{VAR}[\Delta Q(\mathbf{B}_{sat})] &= \text{VAR}[Q(\mathbf{B}_{sat})] + \text{VAR}[Q(0)] - 2\rho_3 \{\text{VAR}[Q(\mathbf{B}_{sat})]\text{VAR}[Q(0)]\}^{1/2}. \end{aligned} \quad (4.79)$$

sendo que ρ_2 e ρ_3 ($-1 \leq \rho_2, \rho_3 \leq 1$), representam os coeficientes de correlações entre os resultados obtidos para $Q(\mathbf{B})$ e $Q(0)$, e $Q(\mathbf{B}_{sat})$ e $Q(0)$, respectivamente.

Analisando-se as expressões (4.78) e (4.79) verifica-se que quando $\rho_1 = \rho_2 = \rho_3 = 1$, resulta no menor valor para a variância de $\Delta Q(\mathbf{B})/\Delta Q(\mathbf{B}_{sat})$. Gerando-se amostras altamente correlacionadas para obter-se os resultados de $Q(0)$, $Q(\mathbf{B})$ e $Q(\mathbf{B}_{sat})$, resultam em valores para os coeficientes de correlações (ρ_1, ρ_2 e ρ_3) muito próximos de 1 (ver as considerações apresentadas no item 2.4.2 desta tese). Substituindo-se os valores de $\rho_1 = \rho_2 = \rho_3 = 1$ em (4.78) e (4.79), define-se as expressões que podem ser usadas para estimar o valor mínimo para a variância:

$$\text{VAR}\left[\frac{\Delta Q(\mathbf{B})}{\Delta Q(\mathbf{B}_{sat})}\right] = \left[\frac{\Delta Q(\mathbf{B})}{\Delta Q(\mathbf{B}_{sat})}\right]^2 \left\{ \frac{\text{VAR}^{1/2}[\Delta Q(\mathbf{B})]}{\Delta Q(\mathbf{B})} - \frac{\text{VAR}^{1/2}[\Delta Q(\mathbf{B}_{sat})]}{\Delta Q(\mathbf{B}_{sat})} \right\}^2, \quad (4.80)$$

$$\text{VAR}[\Delta Q(\mathbf{B})] = \{\text{VAR}^{1/2}[Q(\mathbf{B})] - \text{VAR}^{1/2}[Q(0)]\}^2, \quad (4.81)$$

$$\text{VAR}[\Delta Q(\mathbf{B}_{sat})] = \{\text{VAR}^{1/2}[Q(\mathbf{B}_{sat})] - \text{VAR}^{1/2}[Q(0)]\}^2. \quad (4.82)$$

Considerando-se as expressões apresentadas em (4.74) e a definição da variância da distribuição amostral de médias (Devore, 2000), as variâncias de $Q(0)$, $Q(\mathbf{B})$ e $Q(\mathbf{B}_{sat})$, podem ser estimadas por:

$$\text{VAR}[Q(0)] \equiv \text{VAR}\{\hat{E}[Q_\infty(0)]\} = \frac{1}{N_S} \text{VAR}[Q_\infty(0)], \quad (4.83)$$

$$\text{VAR}[Q(\mathbf{B})] \equiv \text{VAR}\{\hat{E}[Q_\infty(\mathbf{B})]\} = \frac{1}{N_S} \text{VAR}[Q_\infty(\mathbf{B})].$$

As moléculas no ponto definido pelas coordenadas $x=0$ e $y=0$, são caracterizadas pelas seguintes variáveis aleatórias: (i) componente do vetor que identifica a posição: z ; (ii) componentes do vetor velocidade translacional: C_x , C_y e C_z ; (iii) energia interna de rotação: E_R ; e (iv) coordenadas esféricas da posição do vetor quantidade de movimento angular molecular \mathbf{J} (ver ilustração na figura 4.2): θ e ϕ . Diferentemente do problema analisado sobre o fluxo de massa, quando foi possível considerar as simetrias existentes, no problema sobre o fluxo de calor em questão este recurso não pode ser aplicado, por causa das diferentes temperaturas nas placas, gerando uma distribuição de temperaturas entre as placas paralelas.

Pelo método de Monte Carlo aplicado, inicia-se uma molécula localizada entre as placas paralelas ($x=0$ e $y=0$) e simula-se o movimento da mesma durante o intervalo de tempo t_i , considerando-se $B=0$, $\mathbf{B} = B_{sat} \hat{\mathbf{x}}$, $\mathbf{B}_1, \dots, \mathbf{B}_{2n_B}$. O método de Monte Carlo pode ser aplicado em uma única etapa. Usando-se o método de amostragem do hipercubo Latino (descrito no item 2.4.3) e através da distribuição de Maxwell atribuem-se valores iniciais para $N_S \times N$ moléculas. Nesta pesquisa adotou-se $t_i = 4$ s, $N_i = 10^3$, $N_S = 10^3$ e $N = 10^4$. O valor de B_{sat} foi escolhido em função da análise dos valores numéricos do parâmetro característico $\omega_B t_i$ (apresentados na tabela 4.12, em função do tipo de gás, da magnitude do campo magnético e da temperatura). Em função dos resultados obtidos considerou-se adequado adotar $B_{sat} = 1$ T, quando $\omega_B t_i$ atinge valores maiores do que 1000.

Tabela 4.12. Parâmetro característico $\omega_B t_i$ em função do gás, da magnitude do campo magnético e da temperatura.

B (T)	Nitrogênio		Monóxido de Carbono	
	400 K	295 K	400 K	295 K
0.001	1.815	2.113	1.755	2.044
0.005	9.073	10.565	8.775	10.218
0.010	18.145	21.129	17.550	20.437
0.050	90.727	105.647	87.752	102.183
0.100	181.455	211.294	175.504	204.365
0.150	272.182	316.941	263.256	306.548
0.200	362.909	422.588	351.009	408.730
1.000	1814.546	2112.939	1755.043	2043.651
1.500	2721.819	3169.408	2632.564	3065.476
2.000	3629.092	4225.878	3510.086	4087.302

No processo de simulação Monte Carlo (Kaviski e Kremer, 2004) aplicado consideram-se os seguintes procedimentos:

(i) Para usar o método de amostragem do hipercubo Latino, descrito no item 2.4.3, subdividem-se as amplitudes das variáveis $0 \leq z \leq b$, $0 < C_x < \infty$, $-\infty < C_y < +\infty$, $-\infty < C_z < +\infty$, $0 \leq E_R < +\infty$, $0 \leq \theta \leq \pi$ e $0 \leq \phi \leq 2\pi$, em $I=20$ intervalos com probabilidades iguais a $1/I$. Para cada uma das variáveis escolhem-se aleatoriamente um dos intervalos, compondo-se um conjunto com todas as 8 variáveis. Com 20 conjuntos sorteados as 8 variáveis são totalmente estratificadas. Supondo-se que o intervalo sorteado para cada uma das variáveis z , C_x , C_y , C_z , E_R , θ e ϕ , são identificados por

$i_2, i_3, i_4, i_5, i_6, i_7$ e i_8 (números que variam entre 1 e $I=20$), respectivamente, estas variáveis são iniciadas através das seguintes expressões:

$$z = \frac{b}{I}(i_2 + u_2 - 1), \quad (4.84)$$

$$C_x = \left(\frac{kT}{m}\right)^{1/2} n_3, \quad C_y = \left(\frac{kT}{m}\right)^{1/2} n_4, \quad C_z = \left(\frac{kT}{m}\right)^{1/2} n_5, \quad (4.85)$$

$$E_R = -kT \ln\left(\frac{i_6 + u_6 - 1}{I}\right), \quad (4.86)$$

$$\theta = \arccos\left(1 - 2\frac{i_7 + u_7 - 1}{I}\right), \quad \phi = 2\pi\frac{i_8 + u_8 - 1}{I}, \quad (4.87)$$

sendo: u_2, u_6, u_7 e u_8 , números aleatórios uniformes entre 0 e 1; e n_3, n_4 e n_5 são números aleatórios normais com média 0 e variância igual a 1, sorteados nos intervalos definidos entre os percentis $100(i_4 - 1)/I$ e $100i_4/I$, e entre os percentis $100(i_5 - 1)/I$ e $100i_5/I$, respectivamente, e definidos com probabilidades iguais a $1/I$. As variáveis aleatórias n_3, n_4 e n_5 são geradas usando-se o método de aceitação-rejeição, como descrito no apêndice A.

O valor da temperatura (T) que é usada nas expressões (4.85) e (4.86) é estimada por interpolação linear entre T_I e T_S , em função de z :

$$T = \frac{b-z}{b} T_I + \frac{z}{b} T_S. \quad (4.88)$$

(ii) A simulação do movimento molecular é realizada sucessivamente em intervalos de tempo discretos Δt , estimado por:

$$\Delta t = 0.1 t_f / N_f. \quad (4.89)$$

Quando existe um campo magnético externo atuando no sistema, durante o intervalo de tempo Δt deve ser simulado o movimento de precessão do eixo de rotação da molécula, aplicando-se o formulário apresentado na tabela 4.2, alterando-se as coordenadas esféricas (θ, ϕ) do vetor quantidade de movimento angular (\mathbf{J}).

Em cada instante de tempo t deve-se acumular em variáveis auxiliares os elementos que são necessários para que possam ser estimados os valores médios dessas variáveis (a cada N moléculas

simuladas), para que na seqüência sejam calculados os fluxos de calor, através da seguinte expressão:

$$Q_{t,j}(\mathbf{B}) = \frac{1}{2}m\{\overline{C_t^2(\mathbf{B})C_{z,t}(\mathbf{B})} - \overline{C_t^2(\mathbf{B})}\overline{C_{z,t}(\mathbf{B})} - 2[\overline{C_{x,t}(\mathbf{B})C_{z,t}(\mathbf{B})} - \overline{C_{x,t}(\mathbf{B})}\overline{C_{z,t}(\mathbf{B})}]\overline{C_{x,t}(\mathbf{B})} + [\overline{C_{y,t}(\mathbf{B})C_{z,t}(\mathbf{B})} - \overline{C_{y,t}(\mathbf{B})}\overline{C_{z,t}(\mathbf{B})}]\overline{C_{y,t}(\mathbf{B})} + \overline{[C_{z,t}^2(\mathbf{B}) - C_{z,t}(\mathbf{B})^2]C_{z,t}(\mathbf{B})}\} + \overline{E_{R,t}(\mathbf{B})C_{z,t}(\mathbf{B})} - \overline{E_{R,t}(\mathbf{B})}\overline{C_{z,t}(\mathbf{B})}, \quad (4.90)$$

onde $j = 1, \dots, N_S$.

Na expressão (4.90) deve-se considerar que a velocidade de translação e a energia interna de rotação são variáveis que dependem do instante de tempo e do campo magnético aplicado. O índice j , de $Q_{t,j}(\mathbf{B})$, é usado para indicar que o valor estimado refere-se a uma das N_S simulações realizadas, com cada simulação realizada com N moléculas.

(iii) Quando conclue-se que ocorrem colisões com as placas emprega-se o método descrito no apêndice C para determinação da nova posição da molécula (x', y', z'), que desta forma estará localizada num dos planos ($z=0$ ou $z=b$) que representam as placas. Com o modelo matemático adotado para representar os aspectos dinâmicos das interações entre moléculas e superfícies, formulado no item 3.4, determinam-se os componentes da velocidade de translação e da energia interna de rotação, após a ocorrência da reflexão molecular. O processo de simulação prossegue executando-se o passo (ii) até que atinja-se o intervalo de tempo total de análise (t_t).

4.3.3. Análise das Simulações e Resultados

Com os N_S fluxos de calor obtidos com a expressão (4.90), usando-se as expressões (4.75) e (4.76), são estimados os valores $E[Q_t(\mathbf{B})]$ e $\text{VAR}[Q_t(\mathbf{B})]$. Para estimar $\hat{E}[Q_\infty(\mathbf{B})]$ e $\hat{\text{VAR}}[Q_\infty(\mathbf{B})]$ são ajustados modelos polinomiais recíprocos (Devore, 2000), com as seguintes formas:

$$E[Q_t(\mathbf{B})] = a_0(\mathbf{B}) + a_1(\mathbf{B})\frac{1}{t}, \quad (4.91)$$

$$\text{VAR}[Q_t(\mathbf{B})] = b_0(\mathbf{B}) + b_1(\mathbf{B})\frac{1}{t} + b_2(\mathbf{B})\frac{1}{t^2}. \quad (4.92)$$

Os parâmetros dos modelos (4.91) e (4.92): $\hat{a}_0(\mathbf{B})$, $\hat{a}_1(\mathbf{B})$, $\hat{b}_0(\mathbf{B})$, $\hat{b}_1(\mathbf{B})$ e $\hat{b}_2(\mathbf{B})$, são estimados pelo método dos mínimos quadrados generalizado. Considerando-se notação matricial os estimadores são obtidos através da solução do seguinte sistema de equações (Gomide, 1979):

$$Y = (X^T V^{-1} X)^{-1} X^T V^{-1} Z. \quad (4.93)$$

No caso do modelo para a média (4.91), as matrizes de (4.93) são representadas por:

$$Y^T = \begin{pmatrix} \hat{a}_0(\mathbf{B}) & \hat{a}_1(\mathbf{B}) \end{pmatrix}, \quad (4.94)$$

$$X^T = \begin{pmatrix} 1 & 1 & \dots & 1 \\ 1/\Delta t & 1/(2\Delta t) & \dots & 1/(N_t \Delta t) \end{pmatrix} \quad (4.95)$$

$$Z^T = \begin{pmatrix} E[Q_{\Delta t}(\mathbf{B})] & E[Q_{2\Delta t}(\mathbf{B})] & \dots & E[Q_{N_t \Delta t}(\mathbf{B})] \end{pmatrix}, \quad (4.96)$$

e V é uma matriz $N_t \times N_t$ cujo elemento (i,j) é igual a covariância entre os valores estimados $E[Q_{i\Delta t}(\mathbf{B})]$ e $E[Q_{j\Delta t}(\mathbf{B})]$, que pode ser aproximado por:

$$\begin{aligned} V_{ij} &= \text{COV}\{E[Q_{i\Delta t}(\mathbf{B})], E[Q_{j\Delta t}(\mathbf{B})]\} \\ &\approx \exp(-4|i - j|/N_t) \frac{\{\text{VAR}[Q_{i\Delta t}(\mathbf{B})] \text{VAR}[Q_{j\Delta t}(\mathbf{B})]\}^{1/2}}{N_S}. \end{aligned} \quad (4.97)$$

Substituindo-se as matrizes definidas nas expressões (4.94) a (4.96) no sistema de equações (4.93) pode-se verificar que a solução somente pode ser determinada, desde que sejam conhecidas as soluções para $\text{VAR}[Q_{j\Delta t}(\mathbf{B})]$. Inicialmente deve-se solucionar o sistema (4.93) para determinação dos parâmetros do modelo (4.92). Neste caso as matrizes são definidas como:

$$Y^T = (\hat{b}_0(\mathbf{B}) \quad \hat{b}_1(\mathbf{B}) \quad \hat{b}_2(\mathbf{B})), \quad (4.98)$$

$$X^T = \begin{pmatrix} 1 & 1 & \dots & 1 \\ 1/\Delta t & 1/(2\Delta t) & \dots & 1/(N_t \Delta t) \\ 1/(\Delta t)^2 & 1/(2\Delta t)^2 & \dots & 1/(N_t \Delta t)^2 \end{pmatrix}, \quad (4.99)$$

$$Z^T = \begin{pmatrix} \text{VAR}[Q_{\Delta t}(\mathbf{B})] & \text{VAR}[Q_{2\Delta t}(\mathbf{B})] & \dots & \text{VAR}[Q_{N_t \Delta t}(\mathbf{B})] \end{pmatrix}, \quad (4.100)$$

$$\begin{aligned} V_{ij} &= \text{COV}\{\text{VAR}[Q_{i\Delta t}(\mathbf{B})], \text{VAR}[Q_{j\Delta t}(\mathbf{B})]\} \\ &\approx 2 \exp(-4|i - j|/N_t) \frac{\text{VAR}[Q_{i\Delta t}(\mathbf{B})] \text{VAR}[Q_{j\Delta t}(\mathbf{B})]}{N_S}. \end{aligned} \quad (4.101)$$

Os parâmetros do modelo (4.92) são obtidos solucionando-se o sistema de equações lineares (4.93) iterativamente, até que ocorra convergência para $\text{VAR}[Q_{j\Delta t}(\mathbf{B})]$. O processo de solução deve ser iterativo porque os elementos da matriz (4.101) dependem das incógnitas que estão sendo estimadas, identificadas pela expressão (4.98). Na sequência determinam-se os parâmetros do modelo (4.89) solucionando-se o sistema de equações lineares (4.93), usando-se para determinar (4.97) os resultados obtidos com o modelo (4.92).

O método de Monte Carlo apresentado no item 4.3.2 foi aplicado para realizar simulações com vários valores de campos magnéticos aplicados em cada uma das 2 direções investigadas e para os gases N_2 e CO . Foram escolhidos 10 valores de campo magnético, aplicados em cada uma das direções. Pelo método de Monte Carlo deve-se realizar uma simulação completa para a obtenção de cada um dos resultados, que são determinados às custas de um grande tempo de processamento computacional. Os valores dos campos magnéticos selecionados caracterizam o comportamento completo da função analisada, definida pela expressão (4.71).

Na tabela 4.13 apresentam-se, para os gases N_2 e CO , algumas estimativas obtidas para a mudança relativa entre fluxos de calor $|\Delta Q(\mathbf{B})/\Delta Q(\mathbf{B}_{sat})|$, determinadas com a expressão (4.77), usando-se os valores de $\hat{E}[Q_\infty(\mathbf{B})]$. Na tabela 4.13 também apresentam-se os valores determinados experimentalmente (Borman e outros, 1983) para a relação $|\Delta Q(\mathbf{B})/\Delta Q(\mathbf{B}_{sat})|$ e os respectivos valores do desvio padrão dos resultados estimados numericamente, definidos por:

$$S\left[\frac{\Delta Q(\mathbf{B})}{\Delta Q(\mathbf{B}_{sat})}\right] = \text{VAR}^{1/2}\left[\frac{\Delta Q(\mathbf{B})}{\Delta Q(\mathbf{B}^{1/2})}\right], \quad (4.102)$$

sendo que a variância de $|\Delta Q(\mathbf{B})/\Delta Q(\mathbf{B}_{sat})|$ foi estimada usando-se os valores de $\hat{\text{VAR}}[Q_\infty(\mathbf{B})]$.

Os modelos (4.91) e (4.92) ajustados aos resultados obtidos pelo método de Monte Carlo podem ser considerados como de boa qualidade, considerando-se que os coeficientes de correlação dos ajustes resultaram sempre superiores a 0.8. A viabilidade do uso de modelos assintóticos para obtenção de estimativas para $t \rightarrow \infty$, foi apresentada, verificada e validada, no item 2.3 desta tese. Os resultados obtidos pelo método de Monte Carlo são apresentados nas figuras 4.14 a 4.17, não coincidem perfeitamente com os resultados experimentais (Borman e outros, 1983), entretanto são da mesma ordem de grandeza e apresentam uma boa adequação com os valores experimentais, principalmente com o aumento do valor do campo magnético, e representando bem a região em que ocorre o valor máximo.

No apêndice H apresenta-se uma análise da qualidade dos resultados fundamentada num índice estatístico, determinado em função dos intervalos de confiança estabelecidos para a variação do

fluxo de calor relativo, estimado pelo método de Monte Carlo. Para o caso do nitrogênio, com o campo magnético orientado na direção \hat{x} , a qualidade do ajuste obtido é regular, os demais resultados podem ser conceituados como bons e ótimos.

Tabela 4.13. Resultados obtidos pelo método de Monte Carlo para a mudança relativa entre fluxos de calor para gases simulados entre placas paralelas revestidas com Au $[-\Delta Q(B)/\Delta Q(B_{sat})]$.

Gás	B (T)	Orientação do campo magnético (B)			
		\hat{x}		\hat{z}	
		Exp.	MMC	Exp.	MMC
N_2	0.007324	0.480	0.390 (0.01279)	0.138	0.119 (0.00910)
	0.012207	0.840	0.544 (0.00685)	0.270	0.345 (0.00463)
	0.018070	1.098	0.765 (0.00523)	0.378	0.493 (0.00687)
	0.028320	1.236	1.169 (0.00470)	0.504	0.553 (0.00754)
	0.038570	1.194	1.288 (0.00451)	0.546	0.562 (0.00878)
	0.054200	1.110	1.130 (0.00177)	0.528	0.520 (0.00991)
	0.080570	1.026	0.927 (0.00703)	0.468	0.467 (0.00324)
	0.102050	1.014	0.917 (0.00749)		
	0.111820			0.438	0.412 (0.00293)
	0.133300	1.008	0.996 (0.00657)		
	0.143550			0.438	0.411 (0.00235)
	0.156250	1.008	1.060 (0.00119)		
	0.160640			0.450	0.414 (0.01639)
CO	0.006836	0.414	0.448 (0.00642)	0.126	0.120 (0.00273)
	0.011719	0.822	0.693 (0.00163)	0.252	0.232 (0.02326)
	0.026367	1.236	1.259 (0.01002)	0.480	0.471 (0.00433)
	0.032226	1.200	1.309 (0.00987)	0.510	0.523 (0.00345)
	0.041504			0.558	0.574 (0.00199)
	0.046875	1.122	1.234 (0.00967)	0.540	0.582 (0.00765)
	0.062500	1.050	1.120 (0.01689)	0.504	0.563 (0.02460)
	0.087402	1.002	1.011 (0.00768)	0.468	0.522 (0.01530)
	0.103516	1.008	0.959 (0.00379)	0.468	0.506 (0.00876)
	0.133790	0.990	0.992 (0.00669)	0.456	0.490 (0.00290)
	0.162109	1.002	1.036 (0.01269)		

- Obs.: Exp. - Resultados experimentais.
- MMC - Resultados obtidos pelo método de Monte Carlo. Entre parênteses apresenta-se o valor do desvio padrão da estimativa, definido em (4.102).

Figuras 4.14 e 4.15

Figuras 4.16 e 4.17

4.4. Sumário

Neste capítulo foram descritos os métodos e procedimentos usados para investigar os fenômenos de transporte em gases poliatômicos no regime de Knudsen sob o efeito de campos magnéticos externos. Foram solucionados, com o método de Monte Carlo, dois problemas com os seguintes objetivos: (i) determinar a relação entre a variação do fluxo de massa, num canal capilar, em função do campo magnético externo; e (ii) determinar a relação entre a variação do fluxo de calor, para gases confinados entre 2 placas paralelas com temperaturas diferentes, em função do campo magnético externo. Os resultados numéricos são comparados com resultados experimentais, que encontram-se disponíveis na literatura.

No item de introdução deste capítulo foram apresentadas as propriedades e as principais características dos gases investigados (nitrogênio, monóxido de carbono e metano), e uma análise sobre o efeito de campos magnéticos em gases poliatômicos. Os parâmetros relacionados na tabela 4.1 foram usados como dados de entrada para os programas computacionais desenvolvidos para solucionar os problemas anteriormente descritos. O capítulo é complementado com os materiais apresentados nos 10 apêndices que fazem parte desta tese.

Os experimentos numéricos foram realizados para simular os fluxos de massa e calor com os seguintes gases: nitrogênio, monóxido de carbono e metano. Devido a necessidade do uso de um grande número de simulações, o método de Monte Carlo foi viabilizado computacionalmente usando-se uma variedade de técnicas amostrais (importância amostral, variáveis correlacionadas e amostragem do hipercubo Latino) e de modelos de evolução temporal. Mesmo usando-se métodos estatísticos eficientes, para solucionar por Monte Carlo, os 2 problemas analisados neste capítulo, necessitou-se utilizar os recursos simultâneos de 16 microcomputadores (500 MHz e 64MB de memória RAM) por aproximadamente 6 meses, consumindo um tempo de processamento total de aproximadamente 35000 h.

As técnicas e modelos anteriormente relacionadas, foram apresentadas no capítulo 2 desta tese. Neste capítulo, através da solução de problemas simples, foram demonstradas as vantagens que são obtidas com o uso destas técnicas. Todos os problemas investigados no capítulo 2 podem ser solucionados exatamente, de forma que as soluções exatas podem ser usadas para comparar com as estimativas obtidas pelos métodos de Monte Carlo propostos nesta tese. Como os problemas são simples, as estimativas obtidas pelos métodos de Monte Carlo podem ser determinadas com pouco tempo de processamento computacional (da ordem de minutos), de forma que não houveram dificuldades para a realização de verificações e validações dos resultados.

O primeiro problema investigado neste capítulo foi usado para realizar a calibragem de um modelo matemático utilizado com simulação pelo método de Monte Carlo para representar os aspectos dinâmicos da interação entre moléculas e superfícies, tendo como objetivo reproduzir as mudanças que ocorrem na quantidade de movimento tangencial de moléculas, quando aplicado para simular gases poliatômicos. O modelo matemático adotado foi descrito no capítulo 3 desta tese. Este modelo resultou de uma formulação dependente de 4 parâmetros. Em aplicações em que se faz uso do método de simulação Monte Carlo, deve-se determinar a priori estes parâmetros, de maneira tal que, os efeitos essenciais do fenômeno em análise sejam atingidos. A estimativa dos parâmetros do modelo de interação entre moléculas e superfícies foi realizada através da comparação entre resultados, determinados experimentalmente (van der Tol e outros, 1985) e obtidos pelo método de Monte Carlo, para o fluxo de massa através de um canal prismático com gases no regime de Knudsen perturbados por campos magnéticos externos.

Os efeitos de campos magnéticos nas propriedades de transporte desempenham um importante papel na investigação das interações entre moléculas poliatômicas e superfícies. Os efeitos que ocorrem são anisotropias da distribuição da quantidade de movimento angular, também denominadas de polarizações.

Para realizar a calibragem foi desenvolvido um método computacional. O método de calibragem proposto neste capítulo demonstrou ser uma ferramenta adequada para realizar a calibragem do modelo matemático usado para realizar simulações das colisões entre moléculas e superfícies. Com os parâmetros estimados para os gases CO e N₂, foram realizadas simulações para solucionar o segundo problema analisado neste capítulo, com o objetivo de investigar o fluxo de calor entre placas paralelas revestidas com Au, com gases no regime de Knudsen. Os resultados obtidos para este problema podem ser considerados como de boa qualidade, quando comparados os valores obtidos experimentalmente por Borman e outros (1983). Nesta aplicação também foram usados modelos que descrevem as leis de evolução da média e da variância para um processo estocástico estimado a partir de simulações realizadas com o método de Monte Carlo. Os parâmetros dos modelos determinados pelo método dos mínimos quadrados generalizado conseguem descrever exatamente o estado estacionário do processo estocástico através dos resultados assintóticos (a demonstração foi apresentada no capítulo 2).

Capítulo 5

Torque Termomagnético em Gases Poliatômicos

5.1. Introdução

Considera-se um sistema constituído por dois cilindros concêntricos, com raios R_i (interno) e R_o (externo), como ilustrado na figura 5.1. Um cilindro interno maciço com altura L encontra-se suspenso na parede superior do cilindro externo. Entre os cilindros é confinado um gás poliatômico com pressão p que pode estar submetido a um campo magnético externo (\mathbf{H}) paralelo ao eixo dos cilindros. As paredes dos cilindros interno e externo são mantidas com temperaturas constantes, T_i e T_o , respectivamente.

Figura 5.1. Diagrama esquemático do equipamento usado para analisar o efeito do torque termomagnético (efeito Scott).

Scott, Sturmer e Williamson (1967) realizando experimentos num sistema, como o descrito anteriormente, observaram a ocorrência de um pequeno torque anômalo, quando um fraco campo magnético, situado na faixa de 0.2 Oe a 200 Oe (15.9 A m^{-1} a $15.9 \times 10^3 \text{ A m}^{-1}$), foi aplicado ao longo do eixo dos cilindros, contendo gases poliatômicos (oxigênio, nitrogênio, metano, etc.) submetidos a uma diferença de temperatura $T_i - T_o = 30\text{K}$. O efeito foi observado em experimentos realizados com pressões situadas entre 0.001 torr e 1.0 torr (0.1333 Pa e 133.3 Pa). A combinação

do fluxo de calor e o efeito do campo magnético no gás poliatômico causam o torque em torno do eixo do cilindro interno. Os autores da pesquisa verificaram que: (i) o torque inverte de sentido quando a direção do campo magnético ou a diferença de temperatura dos cilindros é invertida; e (ii) as relações entre o torque, campo magnético, pressão e diferença de temperatura, dependem da natureza do gás. Posteriormente o fenômeno observado foi denominado de efeito Scott.

Scott, Sturmer e Williamson (1967) realizaram experimentos com os gases oxigênio (O_2), nitrogênio (N_2) e óxido nítrico (NO). O pêndulo usado para realizar a medição dos torques foi projetado para realizar experimentos sobre o efeito Einstein-de Haas. A amostra ferromagnética foi substituída por um cilindro sólido metálico, com raio $R_i = 0.95$ cm e comprimento $L = 20$ cm. A chaminé de vácuo consistiu de um cilindro de vidro com raio $R_o = 3.8$ cm. As relações observadas para o nitrogênio entre o torque, o campo magnético e a pressão do gás, para uma diferença de temperatura de 30 K entre os cilindros interno ($T_i = 323.15$ K) e externo ($T_o = 293.15$ K), são apresentadas na tabela 5.1.

Construindo equipamentos com a finalidade específica para determinação do torque termomagnético, muitos experimentos foram realizados por outros pesquisadores com o nitrogênio e o oxigênio. Na tabela 5.2 apresentam-se resultados obtidos por Adair e outros (1968), para análise da dependência da temperatura no torque termomagnético causado no nitrogênio. Van Dael (1968) investigou, para o nitrogênio, a relação entre o torque termomagnético, campo magnético e pressão. Os resultados são apresentados na tabela 5.3.

Nas tabelas 5.1, 5.2 e 5.3, para cada valor observado foram estimados o número de Knudsen (K_n), a razão (λ/d) entre o livre caminho médio (λ) e o diâmetro molecular (d), e a razão (δ/d) entre o espaço molecular médio (δ) e o diâmetro molecular. Estes índices foram determinados para caracterizar o regime em que foram realizados os experimentos. O cálculo do livre caminho médio foi realizado usando-se a expressão (3.1) e no cálculo do número de Knudsen considerou-se como dimensão relevante do sistema o valor de $R_o - R_i = 2.85$ cm. Em todos os casos obteve-se $K_n < 0.1$, o que caracteriza o regime de fluxo do gás como próximo do hidrodinâmico e em muitos casos como hidrodinâmico ($K_n < 0.01$), sendo que o gás pode ser chamado de diluído, porque $\delta/d \gg 1$. Em todos os casos obteve-se $\lambda/d \gg 10$, que interpretado segundo o critério preparado por Oran, Oh e Cybyk (1998), concluiu-se que é possível usar o método DSMC para simular numericamente os experimentos realizados com gases diluídos em que $K_n < 0.1$.

O valor do torque causado pelo efeito Scott é surpreendentemente grande, podendo atingir valores da ordem de 10^{-2} dyn cm. Esta afirmação pode ser verificada através de uma simples análise numérica, supondo que por meio de algum mecanismo a quantidade de movimento angular intrínseca (*spins*), pode ser polarizada paralelamente ao eixo dos cilindros com uma componente

igual a constante de Planck reduzida (\hbar) por partícula do gás. Para avaliar o valor do torque esperado considera-se a seguinte expressão (Waldmann, 1967):

$$\tau = 2\pi R_i L \hbar n \bar{c}, \quad (5.1)$$

sendo τ o torque termomagnético, n a densidade do número de moléculas e \bar{c} a velocidade térmica média de uma partícula. O valor de \bar{c} pode ser determinado pela expressão (2.24). O valor de n pode ser obtido em função da pressão (p) e temperatura do gás (T) usando-se a expressão (4.7).

Para um gás como o nitrogênio, simulado num equipamento com as mesmas dimensões e nas mesmas condições em que foram realizados os experimentos de Scott, Sturmer e Willianson (1967), preparou-se a tabela 5.4, onde o valor do torque foi estimado usando-se a expressão (5.1). Pode-se verificar que nas situações em que $p \leq 0.5$ torr, resulta: $\tau < 10^{-4}$ dyn cm. Estes valores são inferiores aos observados experimentalmente, conforme apresentados na tabela 5.1.

O objetivo deste capítulo consiste em determinar o torque termomagnético (τ) que atua no cilindro interno, num sistema simulado com o gás nitrogênio, usando-se o método DSMC. No capítulo 2 desta tese foi demonstrada a viabilidade da aplicação do método DSMC na simulação de gases diluídos em que $K_n < 0.1$.

O torque termomagnético no cilindro interno é definido por (Sharipov, 1999):

$$\tau = -R_i \int \sigma_{R\theta} dS = -2\pi R_i^2 L \sigma_{R\theta}, \quad (5.2)$$

sendo $\sigma_{R\theta}$ o componente $R\theta$ do tensor tensão viscoso calculado na superfície do cilindro interno.

Na análise do efeito Scott considera-se um sistema de coordenadas cilíndricas (R, θ, z) em que o eixo z coincide com o eixo dos cilindros e o plano perpendicular ao eixo dos cilindros é definido pelas coordenadas polares R e θ . O tensor tensão viscoso σ_{ij} é definido como o valor negativo do tensor pressão, com a pressão escalar subtraída dos componentes normais (σ_{ii}). Considerando-se as contribuições volumétrica e da camada limite, o componente $R\theta$ do tensor tensão viscoso pode ser definido como (McCourt e outros, 1991):

$$\tau_{R\theta} = -\rho (\overline{C_R C_\theta} - \overline{C_R} \overline{C_\theta}) + 2 \frac{\mu}{R_i} \overline{C_\theta}, \quad (5.3)$$

sendo ρ a densidade de massa; μ o coeficiente de viscosidade de cisalhamento; e C_R e C_θ são os componentes do vetor velocidade translacional, segundo os eixos polares R e θ , respectivamente.

Tabela 5.1. Torque em função do campo de pressão e campo magnético, com $T_i - T_o = 30$ K, para o nitrogênio (Scott, Sturmer e Williamson, 1967).

Pressão (p)		Número de Knudsen (K_n)	λ / d	δ / d	Campo magnético (H)		Torque (τ) dyn cm
torr	Pa				Oe	A m ⁻¹	
0.500	66.66	0.004089	279467	96	25.7	2045	0.00029
0.500	66.66	0.004089	279467	96	50.0	3979	0.00043
0.500	66.66	0.004089	279467	96	75.0	5968	0.00057
0.500	66.66	0.004089	279467	96	101.4	8069	0.00086
0.500	66.66	0.004089	279467	96	125.7	10003	0.00086
0.500	66.66	0.004089	279467	96	140.0	11141	0.00086
0.200	26.66	0.010223	698669	130	25.7	2045	0.00143
0.200	26.66	0.010223	698669	130	50.0	3979	0.00257
0.200	26.66	0.010223	698669	130	75.0	5968	0.00371
0.200	26.66	0.010223	698669	130	101.4	8069	0.00470
0.200	26.66	0.010223	698669	130	125.7	10003	0.00543
0.200	26.66	0.010223	698669	130	142.9	11372	0.00586
0.100	13.33	0.020445	1397337	164	25.7	2045	0.00500
0.100	13.33	0.020445	1397337	164	50.0	3979	0.00929
0.100	13.33	0.020445	1397337	164	75.0	5968	0.01214
0.100	13.33	0.020445	1397337	164	101.4	8069	0.01414
0.100	13.33	0.020445	1397337	164	125.7	10003	0.01529
0.100	13.33	0.020445	1397337	164	145.7	11594	0.01557
0.075	10.00	0.027260	1863117	180	25.7	2045	0.00714
0.075	10.00	0.027260	1863117	180	50.0	3979	0.01257
0.075	10.00	0.027260	1863117	180	75.0	5968	0.01586
0.075	10.00	0.027260	1863117	180	101.4	8069	0.01771
0.075	10.00	0.027260	1863117	180	125.7	10003	0.01828
0.075	10.00	0.027260	1863117	180	148.6	11825	0.01829
0.050	6.67	0.040891	2794675	206	25.7	2045	0.01128
0.050	6.67	0.040891	2794675	206	50.0	3979	0.01886
0.050	6.67	0.040891	2794675	206	75.0	5968	0.02114
0.050	6.67	0.040891	2794675	206	101.4	8069	0.02171
0.050	6.67	0.040891	2794675	206	125.7	10003	0.02170
0.050	6.67	0.040891	2794675	206	150.7	11992	0.02014
0.035	4.67	0.058415	3992393	233	25.7	2045	0.01471
0.035	4.67	0.058415	3992393	233	50.0	3979	0.02114
0.035	4.67	0.058415	3992393	233	75.0	5968	0.02057
0.035	4.67	0.058415	3992393	233	101.4	8069	0.02000
0.035	4.67	0.058415	3992393	233	125.7	10003	0.01857
0.035	4.67	0.058415	3992393	233	150.7	11992	0.01686
0.025	3.33	0.081781	5589350	260	25.7	2045	0.01514
0.025	3.33	0.081781	5589350	260	50.0	3979	0.01857
0.025	3.33	0.081781	5589350	260	75.0	5968	0.01771
0.025	3.33	0.081781	5589350	260	101.4	8069	0.01629
0.025	3.33	0.081781	5589350	260	125.7	10003	0.01457
0.025	3.33	0.081781	5589350	260	150.7	11992	0.01314

Tabela 5.2. Torque em função do campo de pressão e diferença de temperatura, com $H=40$ Oe = 3183 A m^{-1} , para o nitrogênio (Adair e outros, 1968).

Pressão (p)		$(T_i - T_o)$ K	Número de Knudsen (K_n)	λ / d	δ / d	Torque (τ) dyn cm.
torr	Pa					
0.050	6.67	71	0.044312	3028501	211	0.00107
0.050	6.67	135	0.049692	3396186	218	0.00999
0.050	6.67	144	0.050451	3448122	218	0.01426
0.050	6.67	163	0.052058	3557935	220	0.01809
0.050	6.67	165	0.052228	3569507	221	0.01881
0.050	6.67	195	0.054771	3743370	223	0.02574
0.060	8.00	5	0.032346	2210721	192	0.00012
0.060	8.00	118	0.040215	2748525	203	0.00401
0.060	8.00	140	0.041761	2854194	205	0.00728
0.060	8.00	151	0.042536	2907128	206	0.01057
0.060	8.00	170	0.043876	2998707	208	0.01496
0.060	8.00	185	0.044936	3071132	209	0.01702
0.060	8.00	205	0.046351	3167863	211	0.02357
0.060	8.00	208	0.046563	3182389	211	0.02184
0.090	12.00	14	0.021979	1502136	168	0.00027
0.090	12.00	145	0.028076	1918831	180	0.00478
0.090	12.00	167	0.029109	1989490	181	0.00885
0.090	12.00	170	0.029251	1999138	182	0.00816
0.090	12.00	184	0.029910	2044200	183	0.00975
0.090	12.00	205	0.030901	2111909	184	0.01087
0.115	15.33	66	0.019084	1304308	159	0.00026
0.115	15.33	130	0.021422	1464067	164	0.00273
0.115	15.33	148	0.022082	1509227	166	0.00370
0.115	15.33	167	0.022781	1556992	167	0.00585
0.115	15.33	184	0.023408	1599809	168	0.00644

Tabela 5.3. Torque em função do campo de pressão e campo magnético, com $T_i - T_o = 30$ K, para o nitrogênio (van Dael, 1968).

Pressão (p)		Número de Knudsen (K_n)	λ / d	δ / d	Campo magnético (H)		Torque (τ) u.a.
torr	Pa				Oe	A/m	
0.179	23.86	0.011422	780635	135	24.9	1979	9.49721
0.179	23.86	0.011422	780635	135	49.6	3949	18.43575
0.179	23.86	0.011422	780635	135	92.7	7378	32.40223
0.179	23.86	0.011422	780635	135	160.1	12737	48.60335
0.179	23.86	0.011422	780635	135	248.7	19793	63.12849
0.179	23.86	0.011422	780635	135	303.0	24111	65.36313
0.179	23.86	0.011422	780635	135	369.1	29372	67.59777
0.179	23.86	0.011422	780635	135	435.1	34622	66.48045
0.179	23.86	0.011422	780635	135	761.1	60564	55.86592
0.179	23.86	0.011422	780635	135	1206.2	95988	41.34078
0.179	23.86	0.011422	780635	135	1469.4	116931	32.40223
0.179	23.86	0.011422	780635	135	1790.0	142444	26.81564
0.489	65.19	0.004181	285754	97	91.4	7270	10.63395
0.489	65.19	0.004181	285754	97	182.3	14505	17.38241
0.489	65.19	0.004181	285754	97	270.5	21526	23.51738
0.489	65.19	0.004181	285754	97	363.7	28942	29.24335
0.489	65.19	0.004181	285754	97	457.9	36436	32.92434
0.489	65.19	0.004181	285754	97	522.3	41559	34.15133
0.489	65.19	0.004181	285754	97	615.6	48989	35.99182
0.489	65.19	0.004181	285754	97	725.7	57747	37.42331
0.489	65.19	0.004181	285754	97	855.4	68070	37.83231
0.489	65.19	0.004181	285754	97	975.7	77642	37.62781
0.489	65.19	0.004181	285754	97	1112.9	88561	37.42331
0.489	65.19	0.004181	285754	97	1311.8	104393	34.96933
0.489	65.19	0.004181	285754	97	1447.9	115220	33.33333
0.489	65.19	0.004181	285754	97	1822.8	145053	30.26585
0.494	65.86	0.004139	282862	96	73.3	5834	7.48988
0.494	65.86	0.004139	282862	96	161.4	12847	14.97976
0.494	65.86	0.004139	282862	96	311.7	24804	25.50607
0.494	65.86	0.004139	282862	96	379.7	30215	28.54251
0.494	65.86	0.004139	282862	96	462.5	36808	32.18623
0.494	65.86	0.004139	282862	96	709.4	56449	36.63968
0.494	65.86	0.004139	282862	96	922.9	73442	37.44939
0.494	65.86	0.004139	282862	96	1052.7	83770	37.04453
0.494	65.86	0.004139	282862	96	1282.4	102048	35.22267
0.494	65.86	0.004139	282862	96	1781.8	141795	30.36437

Observação: u.a. - unidade arbitrária.

Tabela 5.3. Continuação. Torque em função do campo de pressão e campo magnético, com $T_i - T_o = 30$ K, para o nitrogênio (van Dael, 1968).

Pressão (p)		Número de Knudsen (K_n)	λ / d	δ / d	Campo magnético (H)		Torque (τ) u.a.
torr	Pa				Oe	A/m	
1.270	169.32	0.001610	110027	70	194.8	15499	3.22835
1.270	169.32	0.001610	110027	70	319.0	25386	5.11811
1.270	169.32	0.001610	110027	70	443.3	35274	6.69291
1.270	169.32	0.001610	110027	70	576.7	45892	8.03150
1.270	169.32	0.001610	110027	70	702.5	55905	9.37008
1.270	169.32	0.001610	110027	70	914.0	72734	10.94488
1.270	169.32	0.001610	110027	70	1077.4	85736	11.96850
1.270	169.32	0.001610	110027	70	1270.0	101063	12.99213
1.420	189.32	0.001440	98404	68	302.6	24079	3.94366
1.420	189.32	0.001440	98404	68	603.8	48045	6.90141
3.220	429.30	0.000635	43396	52	664.0	52837	1.61491
3.220	429.30	0.000635	43396	52	1240.4	98709	2.57764

Observação: u.a. - unidade arbitrária.

Tabela 5.4. Torque estimado com a expressão (5.1) em função do campo de pressão, com $T_i - T_o = 30$ K, para o nitrogênio.

Pressão (p)		Número de moléculas (n) 10^{22} m^{-3}	Torque (τ) dyn cm
torr	Pa		
0.010	1.33	0.031337	0.00000190
0.015	2.00	0.047005	0.00000286
0.020	2.67	0.062674	0.00000381
0.025	3.33	0.078342	0.00000476
0.050	6.67	0.156685	0.00000952
0.075	10.00	0.235027	0.00001428
0.100	13.33	0.313370	0.00001904
0.150	20.00	0.470055	0.00002856
0.200	26.66	0.626740	0.00003809
0.250	33.33	0.783425	0.00004761
0.500	66.66	1.566850	0.00009521
0.750	99.99	2.350275	0.00014282
1.000	133.32	3.133701	0.00019043
1.500	199.98	4.700553	0.00028564
2.000	266.64	6.267407	0.00038086
2.500	333.31	7.834262	0.00047607
5.000	666.61	15.668558	0.00095215

5.2. Simulação pelo Método de Monte Carlo

Aplicando-se o método de simulação direta de Monte Carlo (DSMC) pretende-se determinar para o gás N_2 os valores do torque termomagnético $\tau_{R\theta}$. Nesta análise consideram-se como conhecidos os parâmetros do modelo matemático adotado para representar os aspectos dinâmicos das interações entre moléculas e superfícies que foram estimados através da análise do fluxo de massa num canal capilar com as paredes revestidas com Au. Os parâmetros do modelo matemático adotado para representar os aspectos dinâmicos das interações entre moléculas e superfícies estão relacionados em função do tipo de gás na tabela 4.7.

Scott, Sturmer e Williamson (1967) realizaram os experimentos usando um equipamento onde o cilindro interno era maciço e revestido por uma fina camada de bronze. O cilindro externo era uma câmara de vácuo de vidro, revestida internamente por uma camada de óxido transparente. Nas análises realizadas nesta tese, para representar os aspectos dinâmicos das interações entre as moléculas do gás e as superfícies foram usados os parâmetros estimados para o canal revestido com Au, como descrito no capítulo 4.

Nesta tese o efeito Scott é simulado considerando-se dois cilindros coaxiais e estáticos (conforme o diagrama esquemático do arranjo experimental apresentado na figura 5.1), confinando um gás composto por moléculas de nitrogênio. Considera-se que inicialmente o sistema encontra-se em equilíbrio numa temperatura que varia linearmente entre T_i e T_o , com o gás submetido a uma pressão p . A situação do sistema é alterada com a aplicação de um campo magnético constante H ao longo do eixo dos cilindros. As temperaturas em que os experimentos são realizados geralmente situam-se na faixa de 297 K a 350 K, onde os movimentos internos de vibrações existentes nas moléculas lineares não são significativos. Na tabela 4.1 relacionam-se as características e propriedades que são necessárias para realizar as simulações pelo método DSMC.

As simulações são realizadas considerando-se um sistema de coordenadas cilíndricas (R, θ, z) , com o eixo z situado coincidentemente com o eixo dos cilindros. No modelo proposto são considerados os movimentos moleculares de translação e de rotação, e de precessão do vetor quantidade de movimento angular em torno do eixo do sistema de coordenadas localizado no centro de massa da molécula (paralelo ao eixo z), causado pelo campo magnético externo, que atua paralelamente ao eixo z . Também são consideradas as interações intermoleculares e com as superfícies sólidas dos contornos.

O método desenvolvido permite que sejam realizadas simulações variando-se os valores da pressão do gás p , das temperaturas T_i e T_o dos cilindros e do campo magnético H aplicado na direção positiva do eixo z . Os passos básicos do processo de simulação são os seguintes: (i) a região do

escoamento é subdividida em células e subcélulas; (ii) o intervalo de tempo total (t_t) sobre o qual é investigado o efeito Scott, é subdividido em subintervalos Δt ; (iii) as moléculas são inicializadas considerando-se que o sistema encontra-se em equilíbrio; (iv) em cada subintervalo de tempo Δt são processados: o movimento de cada uma das moléculas, as interações com as superfícies dos contornos, e usando-se a técnica de amostragem sem tempo de contagem são simuladas as colisões binárias entre as moléculas; estes procedimentos são repetidos até que atinja-se o limite de tempo total t_t de análise; (v) o valor do torque termomagnético é determinado quando o processo estocástico passa a ser estacionário; para garantir que os valores amostrados, usados na determinação do torque, sejam independentes, são selecionados a cada subintervalo $s\Delta t$ ($s>1$).

Na seqüência apresentam-se detalhes sobre o modelo proposto: (a) representação da região do escoamento situada entre os cilindros concêntricos; (b) distribuição inicial das moléculas; (c) movimento molecular; (d) colisão intermolecular; (e) interações com as superfícies do contorno; e (f) determinação do torque termomagnético.

(a) Representação da região do escoamento situada entre os cilindros concêntricos

O campo do escoamento é assumido como sendo axialmente simétrico em relação ao eixo dos cilindros. No plano definido pelas coordenadas polares R e θ , a região em que ocorre o movimento é simulado num setor de coroa circular arbitrário (um diagrama esquemático é apresentado na figura 2.2) que pode ser definido pelo seguinte ângulo:

$$\alpha = 2 \arctan \left\{ \frac{\Delta R_c / 2}{[R_o^2 - (\Delta R_c / 2)^2]^{1/2}} \right\}, \quad (5.4)$$

sendo ΔR_c o intervalo de discretização do eixo R usado na definição das células elementares.

O efeito Scott é analisado considerando-se o escoamento como unidimensional realizado num elemento de volume arbitrário, definido pelo setor de coroa circular ($R_i \leq R \leq R_o$) e com altura discretizada ΔR_c na direção axial. Nesta abordagem assume-se que os cilindros são infinitamente longos. O volume V da região do escoamento é definido por:

$$V = \frac{\alpha}{2} \Delta R_c (R_o^2 - R_i^2). \quad (5.5)$$

O método DSMC faz uso de uma malha ou sistema de células, com dois objetivos: para a realização de amostragens de propriedades macroscópicas; e para a seleção de pares de moléculas nas colisões. As seguintes propriedades e características devem ser verificadas na definição da malha de células pelo método DSMC (Bird, 1994): (i) permitir obter máxima eficiência computacional; (ii)

definir geometrias complexas de forma eficiente; (iii) ajustar-se para qualquer corpo e outros contornos importantes do escoamento; (iv) permitir a formação de células com tamanhos variáveis que estejam relacionados com gradientes locais das propriedades do escoamento e com o livre caminho médio, adaptando-se com as condições locais no desenvolvimento do escoamento; e (v) possibilitar a realização de divisões em subcélulas para definição efetiva da proximidade entre pares de moléculas selecionadas nas colisões. As células são usadas para assegurar que as amostragens sejam realizadas com um grande número de moléculas. As subcélulas são usadas para diminuir as distâncias entre as localizações das moléculas que participam nas colisões intermoleculares (Usami e Kato, 1993). O número de células no eixo R é definido por:

$$N_{cR} = \lceil (R_o - R_i) / \Delta R_c \rceil, \quad (5.6)$$

onde $\lceil x \rceil$ é a chamada função teto (Graham e outros, 1995) que produz o menor inteiro maior ou igual a x . O número de células ao longo do eixo z é definido por $N_{cz} = 1$ ($\Delta z_c = \Delta R_c$). O número médio de moléculas por célula é estimado por: $\bar{N}_{sc} = N_s / N_{cR}$. Sendo N_s o número de moléculas simuladas computacionalmente

O número de subcélulas no eixo R é definido por:

$$N_{scR} = \lceil \Delta R_c / \Delta R_{sc} \rceil, \quad (5.7)$$

sendo ΔR_{sc} o intervalo de discretização do eixo R usado na definição das subcélulas elementares. As subcélulas são usadas para auxiliar na escolha aleatória dos pares de moléculas com probabilidade de colidirem. Quando numa subcélula existe somente uma molécula, a segunda molécula é escolhida aleatoriamente na subcélula mais próxima (devem ser formulados critérios para classificação das subcélulas em termos de proximidade).

A razão entre o número de moléculas reais e o número de moléculas simuladas computacionalmente é representada por $F_N = N_s / N$, sendo N o número de moléculas reais. O número de moléculas reais pode ser determinado em função da pressão p e temperatura T do gás usando-se a expressão (4.7). Pode-se determinar o número de moléculas reais representadas por uma molécula simulada computacionalmente por:

$$F_N = \frac{pV}{kTN_s}. \quad (5.8)$$

Na tabela 5.5 apresentam-se exemplos de valores para F_N em função da pressão p para a temperatura $T=300$ K, considerando-se as dimensões do equipamento empregado nos experimentos realizados por Scott, Sturner e Williamson (1967).

Tabela 5.5. Número de moléculas reais representadas por uma molécula simulada computacionalmente ($F_N / 10^8$).

p (torr)	Número de moléculas simuladas computacionalmente ($N_S / 10^4$)					
	1	10	50	100	500	1000
0.005	57.335	5.734	1.147	0.573	0.115	0.057
0.010	114.670	11.467	2.293	1.147	0.229	0.115
0.025	286.676	28.668	5.734	2.867	0.573	0.287
0.050	573.351	57.335	11.467	5.734	1.147	0.573
0.100	1146.702	114.670	22.934	11.467	2.293	1.147
0.200	2293.404	229.340	45.868	22.934	4.587	2.293
0.500	5733.511	573.351	114.670	57.335	11.467	5.734
1.000	11467.021	1146.702	229.340	114.670	22.934	11.467
2.000	22934.042	2293.404	458.681	229.340	45.868	22.934
4.000	45868.084	4586.808	917.362	458.681	91.736	45.868

Dados: $R_i = 0.95$ cm, $R_o = 3.8$ cm, $L = 20$ cm, $\Delta R_c = 0.1$ cm e $T = 300$ K.

(b) Distribuição inicial das moléculas

As moléculas simuladas ($j=1, \dots, N_S$) são caracterizadas pelos parâmetros: (i) posição em que se localizam no sistema de coordenadas estabelecido no eixo dos cilindros r_j ; (ii) componentes da velocidade peculiar translacional ($C_{R,j}, C_{\theta,j}, C_{z,j}$); (iii) energia interna de rotação: $E_{R,j}$; e (iv) coordenadas esféricas da posição do vetor quantidade de movimento angular molecular \mathbf{J} (ver ilustração na figura 4.2): $\theta_{J,j}$ e $\phi_{J,j}$. As moléculas são distribuídas aleatoriamente em relação ao sistema de coordenadas cilíndricas. A posição radial da molécula de um gás em equilíbrio, num escoamento axialmente simétrico é determinada pela expressão:

$$r_j = [R_i^2 + u_{j,1} (R_o^2 - R_i^2)]^{1/2}, \quad (5.9)$$

sendo $u_{j,1}$ um número aleatório uniforme $[0,1]$.

A velocidade das moléculas em equilíbrio são distribuídas segundo o modelo de Maxwell, conseqüentemente os componentes da velocidade translacional são determinados pelas expressões:

$$C_{R,j} = (kT / m)^{1/2} y_{j,1}, \quad C_{\theta,j} = (kT / m)^{1/2} y_{j,2}, \quad C_{z,j} = (kT / m)^{1/2} y_{j,3}, \quad (5.10)$$

sendo $y_{j,1}$, $y_{j,2}$ e $y_{j,3}$, variáveis aleatórias normais com média zero e variância unitária.

A energia interna de rotação, considerada contínua, é distribuída segundo um modelo exponencial, sendo determinada pela expresssão:

$$E_{R,j} = -kT \ln(u_{j,2}), \quad (5.11)$$

sendo $u_{j,2}$ um número aleatório uniforme $[0,1]$.

As coordenadas esféricas da quantidade de movimento angular em relação ao sistema de coordenadas da molécula (paralelo ao eixo z e com origem no centro de massa) são determinadas pelas expressões:

$$\theta_{J,j} = \arcsin(2u_{j,3}), \quad \phi_{J,j} = 2\pi u_{j,4}, \quad (5.12)$$

sendo $u_{j,3}$ e $u_{j,4}$, números aleatórios uniformes $[0,1]$. Na figura 2.1 apresenta-se a representação gráfica dos ângulos $\theta_{J,j}$ e $\phi_{J,j}$.

O valor da temperatura T que é usada nas expressões (5.10) a (5.12) é estimada por interpolação linear entre T_i e T_o , em função de r_j :

$$T = \frac{(R_o - r_j)T_i + (r_j - R_i)T_o}{R_o - R_i}. \quad (5.13)$$

(c) Movimento molecular

A simulação do movimento molecular é realizada sucessivamente em intervalos de tempo discretos Δt por meio de um esquema de diferenças finitas. O intervalo de tempo considerado nos cálculos deve ser menor do que o tempo médio entre duas colisões sucessivas:

$$\Delta t < \frac{1}{4n_o d^2} \left(\frac{m}{\pi k T_o} \right)^{1/2}. \quad (5.14)$$

Para garantir a estabilidade da solução determinada por diferenças finitas, a razão $\Delta R_c / \Delta t$ deve obedecer a condição de Courant-Friedrichs-Lewy (CFL), ou seja, esta razão deve ser maior do que a velocidade de propagação das ondas sonoras. Em geral a velocidade do som (a_s) é da mesma ordem de grandeza da velocidade molecular média (\bar{c}), expressa em (2.24).

Por exemplo, no caso do nitrogênio $a_s = 349.45 \text{ m/s}$ (Chapman e Cowling, 1990) e $\bar{c} = 470.79 \text{ m/s}$, para $T_0 = 293.15 \text{ K}$. A seguinte restrição também deve ser satisfeita:

$$\Delta t < \frac{\Delta R_c}{\bar{c}}. \quad (5.15)$$

Solucionando-se pelo método das diferenças finitas a equação do movimento de translação para uma determinada molécula, resulta a seguinte expressão, para a posição da molécula no instante de tempo $t + \Delta t$:

$$r_j(t + \Delta t) = r'_j = [(r_j + C_{R,j}\Delta t)^2 + (C_{\theta,j}\Delta t)^2]^{1/2}. \quad (5.16)$$

A nova posição da molécula pode ser efetivada, quando verifica-se que não houve colisão com as paredes do recipiente onde é realizado o escoamento. Ocorrem colisões com os cilindros, quando:

$$r'_j \leq R_i \text{ ou } r'_j \geq R_o. \quad (5.17)$$

No cilindro interno, pode acontecer uma colisão não detectada pelo critério anterior, quando a molécula virtualmente atravessa o cilindro interno. Esta situação pode ocorrer quando:

$$s^2 \geq |r_j^2 - r_j'^2| \quad \text{e} \quad R_i \geq [r_j^2 - \frac{(r_j^2 - r_j'^2 + s^2)^2}{4s^2}]^{1/2}, \quad (5.18)$$

sendo $s^2 = \Delta t(C_{R,j}^2 + C_{\theta,j}^2)$.

Quando ocorre uma colisão com alguma superfície do contorno, deve-se determinar: (i) o intervalo de tempo $\Delta t'$ ($\Delta t' < \Delta t$), que a molécula continua a se movimentar após atingir a superfície; e (ii) o ponto de contato do centro de massa da molécula com a superfície do contorno. No caso dos cilindros, o intervalo de tempo $\Delta t''$ ($\Delta t = \Delta t' + \Delta t''$), que a molécula percorre até colidir com as superfícies, é uma das soluções da seguinte equação:

$$a\Delta t''^2 + b\Delta t'' + c = 0. \quad (5.19)$$

Na tabela 2.1 apresentam-se as expressões dos parâmetros a , b e c , desta equação; a solução $\Delta t''$ que deve ser adotada; e a nova posição da molécula, para os cilindros interno e externo. Para o cilindro interno existe somente uma solução possível. No cilindro externo podem ocorrer duas soluções em função do parâmetro b (neste caso o valor do discriminante $D = b^2 - 4ac$ é sempre positivo).

As modificações provocadas pela colisão com uma das superfícies do contorno, na velocidade de translação e energia de rotação molecular, são examinadas no item (e), que trata das interações com as superfícies do contorno. Com estes elementos determinados a simulação do movimento molecular deve prosseguir, considerando-se o intervalo de tempo restante: $\Delta t' = \Delta t - \Delta t''$. Quando a molécula não colide com alguma das superfícies do contorno, os componentes do vetor velocidade são alterados para:

$$C_{R',i} = \frac{C_{R,i}(R_i + C_{R,i}\Delta t) + C_{\theta,i}^2\Delta t}{r'_i}, \quad C_{\theta',i} = \frac{r_i}{r'_i} C_{\theta,i}. \quad (5.20)$$

Por outro lado, o componente da velocidade em relação ao eixo z não é alterada: $C_{z',i} = C_{z,i}$.

O campo magnético \mathbf{H} , atuando paralelamente ao eixo z , causa um movimento de precessão no vetor quantidade de movimento angular. De acordo com as equações (D.47) e (D.48), derivadas no Apêndice D, para esta situação do campo magnético, o ângulo polar do vetor quantidade de movimento angular permanece inalterado ($\theta'_{J,j} = \theta_{J,j}$), entretando o ângulo azimutal dever ser determinado por:

$$\phi_{J,j}(t + \Delta t) = \phi'_{J,j} = \phi_{J,j} + \omega \Delta t, \quad (5.21)$$

sendo ω a velocidade angular de precessão do vetor \mathbf{J} .

De acordo com (4.18) e (4.31) ω pode ser estimado através da seguinte expressão:

$$\omega = -g_{rot}\mu_0(1 + \chi_m)H\frac{\mu_N}{\hbar}, \quad (5.22)$$

sendo: g_{rot} o fator g rotacional, μ_0 a permeabilidade magnética no vácuo, χ_m a suscetibilidade magnética e μ_N o magnéton nuclear.

A energia interna de rotação permanece inalterada:

$$E_{R,j}(t + \Delta t) = E'_{R,j} = E_{R,j}. \quad (5.23)$$

(d) Colisão intermolecular

Na solução desta questão adota-se a chamada técnica de amostragem sem tempo de contagem (NTC - *No Time-Counter*), formulada por Bird, em 1989 (Bird, 1994). A probabilidade P da colisão entre duas moléculas, durante o intervalo de tempo Δt , num gás homogêneo é proporcional ao produto da velocidade linear relativa g com a seção transversal de choque σ_T (Bird, 1994):

$$P = \frac{F_N (\sigma_T g \Delta t)}{V_c}, \quad (5.24)$$

sendo V_c o volume da célula.

Identificando-se as duas moléculas que podem colidir pelos índices i e j , a velocidade relativa g é determinada por:

$$g = [(C_{R,i} - C_{R,j})^2 + (C_{\theta,i} - C_{\theta,j})^2 + (C_{z,i} - C_{z,j})^2]^{1/2} = (g_R^2 + g_\theta^2 + g_z^2)^{1/2}. \quad (5.25)$$

O número de possíveis colisões binárias N_{CB} numa célula com N_{Sc} moléculas simuladas, num determinado intervalo de tempo, pode ser estimado por:

$$N_{CB} = \frac{N_{Sc}!}{(N_{Sc} - 2)!2!} P_{max} = N_{Sc} (N_{Sc} - 1) \frac{P_{max}}{2}. \quad (5.26)$$

Como o valor de N_{Sc} pode apresentar variações signifivativas em cada intervalo de tempo, costuma-se substituir $(N_{Sc} - 1) / 2$ pelo valor médio do número de moléculas simuladas \bar{N}_{Sc} na célula analisada, resultando:

$$N_{CB} = N_{Sc} \bar{N}_{Sc} P_{max}. \quad (5.27)$$

sendo que $P = P_{max}$, quando P é estimado usando-se $(\sigma_T g)_{max}$. O valor $(\sigma_T g)_{max}$ é atualizado durante o processo de simulação, em função das amostras processadas em cada célula da região do escoamento. Para cada célula $(\sigma_T g)_{max}$ deve ser inicializado. Fazendo-se $g = \bar{c}$ resulta a seguinte expressão:

$$(\sigma_T g)_{max} = \pi d_{ref}^2 \sqrt{\frac{8kT_o}{\pi m}}, \quad (5.28)$$

sendo d_{ref} o diâmetro molecular de referência.

Com a técnica NTC define-se aleatoriamente um par de moléculas (entre as N_{sc} moléculas simuladas), preferencialmente, localizadas numa mesma subcélula. Usando-se o método de amostragem de aceitação-rejeição através da razão $(\sigma_T g) / (\sigma_T g)_{max}$, verifica-se a ocorrência de cada colisão. Gera-se um número aleatório u no intervalo $[0,1]$; se $u < (\sigma_T g) / (\sigma_T g)_{max}$, então a colisão é aceita, senão a colisão é rejeitada. Determina-se $(\sigma_T g)$ para um par de moléculas, usando-se a seguinte expressão (Bird, 1994):

$$(\sigma_T g) = \frac{\sigma_T g}{\Gamma(5/2 - \omega_v)} \left[\frac{2kT_{ref}}{mg^2} \right]^{\omega_v - 1/2}, \quad (5.29)$$

sendo que ω_v é definido como índice de viscosidade e T_{ref} é uma temperatura de referência, também usada para determinar d_{ref} . O diâmetro de referência pode ser estimado pela expressão (Bird, 1994):

$$d_{ref} = \left[\frac{15(mkT_{ref} / \pi)^{1/2}}{2(5 - 2\omega_v)(7 - 2\omega_v)\mu_{ref}} \right]^{1/2}, \quad (5.30)$$

sendo μ_{ref} o coeficiente de viscosidade na temperatura de referência, cujo valor também é dependente da magnitude do campo magnético externo.

Hash, Moss e Hassan (1994) realizaram comparações entre o modelo da esfera rígida com seção de choque variável (VHS - *variable hard sphere*) e o modelo da esfera rígida generalizada (GHS - *generalized hard sphere*) para simulação de gases diatômicos. Estes autores concluíram que as principais diferenças existentes entre os modelos acontecem para baixas temperaturas, sendo que em termos médios as propriedades do escoamento não são sensíveis ao modelo de colisão empregado. Analisando-se os resultados obtidos pode-se constatar que na amplitude de temperatura em que o efeito Scott é verificado experimentalmente, não existem diferenças entre os modelos VHS e GHS. Considerando-se a maior simplicidade do modelo VHS, preferiu-se adotar o modelo de colisão VHS, para aplicação com o método DSMC.

No modelo VHS a seção de choque total é definida por:

$$\sigma_T = \pi d_{ref}^2 g^{1-2\omega_v}. \quad (5.31)$$

Para esferas rígidas $\omega_v = 0.5$ e $\sigma_T = \pi d_{ref}^2$; e para moléculas Maxwellianas $\omega_v = 1$ e $\sigma_T = \pi d_{ref}^2 g^{-1}$. Interações moleculares reais são simuladas com valores de ω_v situados entre estes dois extremos (ver valores na tabela 4.1).

A função de distribuição da energia translacional relativa ($x_T = mg^2 / 4$) entre duas partículas, é definida por (Boyd, 1993):

$$f(x_T) = \frac{1}{\Gamma(5/2 - \omega_v)} \left(\frac{x_T}{kT} \right)^{3/2 - \omega_v} \exp\left(-\frac{x_T}{kT}\right). \quad (5.32)$$

As velocidades translacionais pós-colisão para duas moléculas, i e j , envolvidas na colisão, são determinadas pelas expressões (Bird, 1994):

$$C'_i = (C_i + C_j) / 2 + g', \quad C'_j = (C_i + C_j) / 2 - g'. \quad (5.33)$$

Em sistemas que envolvem gases compostos por moléculas com energia interna, um mecanismo para a análise da troca de energia deve ser empregado, para a determinação de g' . Nesta tese adota-se o modelo de Borgnakke-Larsen (B-L). Neste modelo, uma parte da colisão é considerada como completamente inelástica, e os novos valores para a energia interna e translacional são amostradas em função das distribuições em equilíbrio. O restante da colisão é tratada como elástica.

A energia total w numa colisão é a soma da energia translacional relativa y_T com a energia interna combinada ($y_I = y_{I,i} + y_{I,j}$):

$$w = y_T + y_I = x_T + x_I, \quad (5.34)$$

sendo que y representa a energia antes da ocorrência da colisão e x representa a energia após a ocorrência da colisão. No caso de moléculas lineares, nas condições de temperatura em que o efeito Scott é observado, a energia interna restringe-se a energia de rotação: $y_{I,i} = E_{R,i}$ e $y_{I,j} = E_{R,j}$.

Considerando-se o modelo VHS e a distribuição de Hinshelwood para a energia interna combinada, a densidade de probabilidade de transição da energia translacional é definida por (Bird, 1994):

$$P(x_T/y_T) = C x_T^{3/2 - \omega_v} (w - x_T)^{f_i - 1}, \quad (5.35)$$

sendo C uma constante e f_i é o número de graus de liberdade interno da molécula.

O máximo valor da função densidade de probabilidade é definida por:

$$P_{max}(x_T/y_T) = C(3/2 - \omega_v)^{3/2 - \omega_v} (f_i - 1)^{f_i - 1} [(f_i + 1/2 - \omega_v)w]^{f_i + 1/2 - \omega_v}. \quad (5.36)$$

Através do método de aceitação-rejeição para amostragem aleatória, usando-se a razão $P(x_T|y_T) / P_{max}(x_T|y_T)$, pode-se definir o valor da energia translacional relativa pós-colisão x_T . Geram-se dois números uniformes u_1 e u_2 no intervalo $[0,1]$; determina-se $x_T = u_1 w$; se $u_2 < P(x_T|y_T) / P_{max}(x_T|y_T)$, então aceita-se x_T , senão rejeita-se x_T e retorna-se ao princípio do algoritmo.

Em função de x_T pode-se determinar a energia interna combinada $x_I = w - x_T$. Usando-se o modelo de Moran, obtêm-se a seguinte função densidade de probabilidade de transição:

$$P(x_{I,i}, x_I - x_{I,i} | y_{I,i}, y_I - y_{I,i}) = \frac{\Gamma(f_i)}{x_I^{f_i-1} \Gamma^2(f_i/2)} x_{I,i}^{f_i/2-1} (x_I - x_{I,i})^{f_i/2-1}, \quad (5.37)$$

válida quando $x_{I,i}, x_I - x_{I,i}, y_{I,i}, y_I - y_{I,i} > 0$, em caso contrário:

$$P(x_{I,i}, x_I - x_{I,i} | y_{I,i}, y_I - y_{I,i}) = 0. \quad (5.38)$$

O valor máximo da função densidade de probabilidade é definida por:

$$P_{max}(x_{I,i}, x_I - x_{I,i} | y_{I,i}, y_I - y_{I,i}) = \frac{\Gamma(f_i)}{2^{f_i-2} \Gamma^2(f_i/2)} \frac{1}{x_I}. \quad (5.39)$$

Aplicando-se o método de amostragem de aceitação-rejeição pode-se estimar a energia interna de cada molécula após a colisão.

Geram-se dois números uniformes u_1 e u_2 no intervalo $[0,1]$; determina-se $x_{I,i} = u_1 x_I$; se $u_2 < P(x_{I,i}, x_I - x_{I,i} | y_{I,i}, y_I - y_{I,i}) / P_{max}(x_{I,i}, x_I - x_{I,i} | y_{I,i}, y_I - y_{I,i})$, então aceita-se $x_{I,i}$, senão rejeita-se $x_{I,i}$ e retorna-se ao princípio do algoritmo. Em função dos resultados obtidos define-se as energias internas após a colisão:

$$E'_{R,i} = x_{I,i} \quad \text{e} \quad E'_{R,j} = x_I - x_{I,i}. \quad (5.40)$$

Em função da energia translacional relativa pós-colisão x_T , pode-se determinar a velocidade relativa translacional pós-colisão em relação ao sistema de referência do centro de massa:

$$g' = 2(x_T / m)^{1/2}. \quad (5.41)$$

As velocidades translacionais são determinadas com as expressões do modelo VHS, apresentadas em (5.33).

As coordenadas (em relação ao sistema R , θ e z) das moléculas envolvidas na colisão não são alteradas. As coordenadas esféricas da quantidade de movimento angular em relação ao sistema de coordenadas de cada uma das moléculas (paralelo ao eixo z e com origem no centro de massa) envolvidas na colisão, e o ângulo polar do eixo de cada molécula em relação ao sistema de coordenadas com plano polar perpendicular ao vetor quantidade de movimento angular, são redefinidos através da distribuição uniforme. As expressões que devem ser usadas são apresentadas no item (b).

(e) Interações com as superfícies do contorno

Quando conclue-se que ocorrem colisões com os cilindros emprega-se o método descrito no apêndice C para determinação da nova posição da molécula (R', θ', z') , que desta forma estará localizada num dos cilindros. Com o modelo matemático adotado para representar os aspectos dinâmicos das interações entre moléculas e superfícies, formulado no item 3.4, determinam-se os componentes da velocidade de translação e da energia interna de rotação, após a ocorrência da reflexão molecular.

(f) Determinação do torque termomagnético

A estimativa do torque termomagnético que atua no cilindro interno é determinado quando o processo estocástico passa a ser estacionário. Para garantir que os valores amostrados, usados na determinação dos valores amostrais dos campos, sejam serialmente independentes, são selecionados a cada subintervalo $s\Delta t$ ($s > 1$). Considerando-se que as séries temporais numa subcélula j , para a velocidade $C_j(t)$ e para o número de moléculas simuladas $N_{sc,j}(t)$, ($t = t_1, t_1 + s\Delta t, \dots, t_t$), são estacionárias e independentes, pode-se determinar os valores médios dos campos que caracterizam o estado macroscópico do gás. O valor do torque termomagnético é determinado aplicando-se a expressão (5.3), sendo que a densidade de massa é estimada por:

$$\rho_j = \frac{mF_N N_j}{V_j}, \quad (5.42)$$

onde V_j é o volume da subcélula.

5.3. Análise das Simulações e Resultados

O método DSMC apresentado no item 5.2. foi aplicado para realizar simulações para alguns valores de campos magnéticos e condição de pressão para o gás N_2 . Foram escolhidos somente 4 valores de campo magnético devido o grande tempo de processamento computacional que é necessário para a obtenção dos resultados pelo método DSMC. Na tabela 5.6 os resultados obtidos são apresentados. O desvio padrão dos resultados obtidos sempre foram inferiores a 5% do valor dos valores estimados para o torque termomagnético.

Tabela 5.6. Resultados obtidos pelo método DSMC para o torque termomagnético, com $T_i - T_o = 30$ K, para o nitrogênio.

H (Oe)	p (torr)	Torque (dyn cm)	
		experimental	simulação
25.7	0.5	0.00029	0.00041
50.0	0.1	0.00929	0.01157
101.4	0.05	0.02171	0.02300
150.7	0.025	0.01314	0.01410

A viabilidade da aplicação do método DSMC em teoria cinética dos gases foi demonstrada no item 2.2.2, desta tese, onde soluciona-se o problema do fluxo rarefeito de um gás monatômico entre dois cilindros em rotação. Com a solução deste problema, concluiu-se que método DSMC pode ser usado para solucionar numericamente problemas formulados pela teoria cinética dos gases. Por esta razão, os resultados apresentados na tabela 5.6 podem ser considerados como aproximações válidas para o problema do torque termomagnético. Nos casos simulados foram considerados os seguintes parâmetros: $N_S = 10^6$, $N_{cR} = 5001$ e $N_{scR} = 39$.

As diferenças encontradas entre os resultados obtidos com o método DSMC e os valores experimentais, podem ser justificados, considerando-se que:

(i) Para os parâmetros do modelo matemático que simulam as interações entre o gás (nitrogênio) e as superfícies dos contornos foram adotados os valores estimados para o canal revestido com ouro, como descrito no capítulo 4. Nos experimentos realizados sobre o efeito Scott foram usados equipamentos onde o cilindro interno era maciço e revestido por uma fina camada de bronze. O bronze é uma liga de fundição obtida através da fusão do cobre, ao qual adiciona-se estanho, onde geralmente junta-se um desoxidante, como o fósforo. As diferenças existentes entre as estruturas das superfícies do ouro e do bronze, que foram empregadas na determinação dos resultados experimentais são desconhecidas. Uma das diferenças básicas existente entre os dois metais encontra-se na estrutura da rede cristalina (Atkins, 1995; Fazzio e Watari, 1998), onde no ouro é cúbica de face centrada, enquanto que no bronze, dependendo da sua composição, pode ser cúbica de corpo centrado (Cu_5Sn) ou hexagonal compacta (Cu_3Sn).

(ii) O movimento do gás é simulado como unidimensional. Nesta abordagem despreza-se o efeito da altura do cilindro. A presença dos contornos nos extremos podem provocar alterações na dinâmica do escoamento do gás (Ross e Hussain, 1987; Riechelmann e Nanbu, 1993).

(iii) As diversas simplificações adotadas na preparação do modelo computacional usado no desenvolvimento do método DSMC, podem não caracterizar adequadamente o fenômeno físico que governa verdadeiramente o efeito Scott.

Analisando-se os resultados da tabela 5.6, verifica-se que as diferenças entre os resultados simulados e experimentais diminuem com o aumento do campo magnético. Considerando-se as hipóteses adotadas para realizar as simulações, pode-se interpretar que uma melhor adequação entre os resultados, pode estar relacionada com uma redução do efeito causado pelas diferenças existentes entre as superfícies de bronze (material usado nos experimentos do efeito Scott) e de ouro (material usado na calibração do modelo de simulação das interações de gases com superfícies sólidas), com o aumento do campo magnético.

Capítulo 6

Conclusões e Recomendações

6.1. Introdução

O propósito desta tese consiste em produzir uma base teórica para a formulação de métodos de Monte Carlo para serem empregados na simulação dos processos físicos que governam o comportamento de gases poliatômicos sob o efeito de campos magnéticos. Os objetivos são os seguintes: (i) estabelecer um modelo que seja adequado para representar os aspectos dinâmicos da interação entre moléculas e superfícies sólidas, e para reproduzir as mudanças que ocorrem na quantidade de movimento tangencial de moléculas, quando aplicado para simular gases poliatômicos (com energia interna de rotação); (ii) desenvolver um método de simulação Monte Carlo para simular os fluxos de massa e de calor entre 2 placas paralelas, com gases poliatômicos no regime de Knudsen sob o efeito de campos magnéticos externos; e (iii) apresentar uma formulação para o método de Monte Carlo de simulação direta (DSMC - *Direct Simulation Monte Carlo*) para calcular o torque termomagnético do efeito Scott.

Pelo que foi apresentado nos capítulos 2, 3, 4 e 5 desta tese comprova-se que os propósitos e objetivos foram totalmente atingidos. A seguir apresentam-se as principais conclusões e recomendações para a realização de estudos futuros.

6.2. Conclusões

No capítulo 2 foi desenvolvido um método DSMC para simular o fluxo de um gás monatômico rarefeito entre dois cilindros em rotação. Neste problema consideram-se dois cilindros coaxiais confinando um gás de argônio. O cilindro interno encontra-se numa temperatura maior que a temperatura do cilindro externo. Os dois cilindros tem movimento de rotação com mesma velocidade angular. O objetivo da análise resumiu-se em determinar o campo fluxo de calor como função da velocidade angular e do parâmetro de rarefação do gás (inversamente proporcional ao número de Knudsen).

Os resultados obtidos pelo método DSMC foram comparados com os resultados obtidos pelo método das velocidades discretas (Sharipov e Kremer, 1995), concluindo-se que ambos os resultados são equivalentes. Pelas análises realizadas concluiu-se também, que os resultados obtidos pelo método DSMC não apresentaram variações significativas quando altera-se o número de

moléculas simuladas. Aumentando-se o número de moléculas simuladas melhora-se a qualidade dos resultados, entretanto, necessita-se de mais memória e de maior tempo de processamento. Os resultados determinados pelo método DSMC possuem as propriedades de consistência, convergência e estabilidade, que são necessárias para garantir que a solução obtida com o esquema numérico representa uma aproximação adequada para a solução exata do problema matemático. Com esta aplicação pode-se concluir que o método DSMC pode ser usado para solucionar numericamente problemas formulados pela teoria cinética dos gases.

No capítulo 2 foram apresentados métodos que visam: (i) aumentar a precisão dos resultados obtidos quando o método de Monte Carlo é aplicado; e (ii) minimizar o uso de recursos computacionais. A precisão do método de Monte Carlo é limitada pelo tempo de computação disponível e por essa razão, muitas vezes é pouco usado como técnica instrumental, em aplicações práticas. Tipicamente o método de Monte Carlo é usado para estudar comportamentos assintóticos de um sistema e para calcular os parâmetros das leis assintóticas. Como regra geral para reduzir os erros causados pelas imprecisões nas leis assintóticas, é necessário empregar longos vetores de dados e que geralmente necessitam de longos tempos de processamento para obter-se o comportamento assintótico. Existem várias formas para aumentar a precisão dos cálculos. A forma mais trivial consiste em usar computadores mais velozes e realizar processamentos que exigem tempos de computação mais longos. Muitas vezes é possível desenvolver algoritmos mais eficientes e propor métodos para reduzir o tempo de processamento para atingir-se o comportamento assintótico do processo analisado. Algumas vezes a precisão pode ser aumentada pelo uso de leis assintóticas mais precisas reduzindo-se simultaneamente o tamanho dos vetores dos dados. As técnicas usadas para redução de variância geralmente são fundamentadas em princípios simples, mas que reduzem o tempo de processamento em muitas vezes, em relação aos métodos formulados sem levar em consideração estes procedimentos.

Nos problemas em que existem dificuldades analíticas para determinação das integrais que surgem nas expressões da média e variância de funções de variáveis aleatórias, geralmente são usados os recursos do método de Monte Carlo. Nestes problemas os parâmetros média e variância devem ser determinados quando o processo estocástico é, ou passa a ser estritamente estacionário. Um processo estritamente estacionário apresenta uma considerável homogeneidade temporal que pode ser usado para representar fenômenos que se aproximam do estado permanente de equilíbrio (sistemas em equilíbrio geralmente são considerados como homogêneos, mas que em escala reduzida observam-se flutuações aleatórias). A média e a variância de um processo estocástico estacionário são independentes do tempo.

Na determinação dos parâmetros média e variância de funções de variáveis aleatórias, pelo método de Monte Carlo, no caso de um processo estocástico não-estacionário, geralmente é necessário que

sejam realizadas simulações durante um longo intervalo de tempo. Em muitos problemas pode ser conveniente empregar modelos de regressão assintóticos para abreviar o tempo total de análise. O procedimento utilizado consiste em ajustar curvas aos valores estimados das séries de médias e variâncias e fazer previsões para $t \rightarrow \infty$, estimando-se a média e a variância do processo estocástico estacionário através dos valores assintóticos.

Uma classe importante de processo estocástico, especialmente para certas condições físicas, é o processo Markoviano. Um processo estocástico é chamado de Markoviano se o estado futuro do processo pode ser determinado em função do estado presente, sendo independente do passado. No contexto dos processos Markovianos, foi analisado no capítulo 2 a efusão de um gás ideal equilibrado termicamente através de uma pequena abertura. Nesta análise considera-se um gás diluído formado por moléculas confinadas num recipiente de volume constante. Este volume é dividido em dois subvolumes, separados por uma parede onde existe uma abertura com área finita. A variável aleatória analisada é o número de moléculas existente num dos subvolumes no instante de tempo t .

Definindo-se o método de Monte Carlo para simular um processo estocástico discreto equivalente ao processo estocástico contínuo da efusão de um gás ideal foram determinadas séries temporais de médias e variâncias. Usando-se estas séries temporais foram ajustados modelos exponenciais para realizar previsões para $t \rightarrow \infty$, estimando-se a média e a variância do processo estocástico estacionário através dos valores assintóticos. Os resultados obtidos desta forma foram comparados com valores exatos. Pode-se concluir que os resultados são de muito boa qualidade, melhorando gradualmente com o aumento do número de simulações realizadas com o método de Monte Carlo. A qualidade dos ajustes, em relação aos dados usados para a sua determinação, foram avaliadas por meio do coeficiente de determinação linear (quanto mais próximo de 1, melhor é o ajuste). No caso das médias o pior resultado foi obtido com um índice igual a 0.9987 e no caso das variâncias foi obtido um índice igual a 0.9223, quando foram usadas amostras obtidas com 100 simulações (em ambos os casos).

Com a análise da efusão de um gás ideal conseguiu-se comprovar a validade do método proposto para determinação dos modelos que descrevem as leis de evolução da média e da variância para um processo estocástico estimado a partir de simulações realizadas com o método de Monte Carlo. Os modelos determinados pelo método dos mínimos quadrados generalizado conseguem descrever exatamente o estado estacionário do processo estocástico através dos resultados assintóticos.

O método de simulação Monte Carlo é usado para solucionar, por representação, problemas de determinação de parâmetros de hipotéticas populações, sendo que, por meio do uso de seqüências de números aleatórios são construídas amostras da população, que são usadas para determinar

estimativas estatísticas dos parâmetros. Geralmente é possível desenvolver mais de uma formulação com o método de Monte Carlo para solucionar um mesmo problema. O critério usado para decidir a melhor formulação é fundamentado no estimador de mínima variância. Com o objetivo de obter estimadores de mínima variância, no capítulo 2 foram avaliadas as seguintes técnicas: (i) importância amostral; (ii) variáveis correlacionadas; e (iii) amostragem do hipercubo Latino. A seguir apresentam-se as conclusões obtidas com estas avaliações.

(i) A técnica da importância amostral foi aplicada para solucionar uma integral em uma dimensão com solução exata conhecida. A integral analisada foi solucionada pelo método de Monte Carlo considerando-se funções densidade de probabilidade que consideram o efeito da importância amostral e também sem este efeito. Com os resultados obtidos comprovou-se que existe uma ampla superioridade das estimativas determinadas com o estimador que leva em consideração o efeito de importância amostral, em termos de convergência e mínima variância. Pode-se concluir que a variância desta estimativa pode ser obtida com uma redução de aproximadamente 100 vezes o número de simulações realizadas em relação as variâncias das estimativas obtidas, quando aplica-se o método de Monte Carlo sem o uso do conceito de importância amostral.

(ii) O uso de variáveis aleatórias correlacionadas na definição de estimadores baseados em simulação Monte Carlo apresenta vantagens quando pretende-se estimar quocientes entre funções de variáveis aleatórias. Com o método de simulação Monte Carlo pode-se gerar amostras aleatórias correlacionadas para estimar o valor esperado do quociente entre funções de variáveis aleatórias. As amostras correlacionadas são determinadas usando-se os mesmos números aleatórios para estimar as funções do numerador e do denominador. No capítulo 2, o potencial do uso de amostras correlacionadas foi demonstrado através da análise de um problema cuja solução é obtida através de integrais em 2 dimensões que dependem de um parâmetro livre. Este problema foi solucionado por meio de duas formulações do método de Monte Carlo, usando-se variáveis aleatórias independentes e correlacionadas. Analisando-se os resultados pode-se concluir que existe uma grande vantagem em se adotar a segunda formulação, em termos de convergência e mínima variância. O uso de seqüências de variáveis correlacionadas é uma das mais simples e poderosa técnica de redução de variância. Em todos os resultados, usando-se amostras correlacionadas, a variância é sempre inferior em relação ao dos resultados estimados com amostras independentes. Na maioria dos resultados a razão entre estas variâncias é menor do que 0.001.

(iii) Existem diferentes métodos para a realização de amostragens para serem usados por modelos que usam variáveis aleatórias como parâmetros de entrada. As principais formas de amostragens são: aleatória, estratificada e do hipercubo Latino. O método de amostragem do hipercubo Latino apresenta a mesma característica do método de amostragem estratificada, onde todas as porções do espaço analisado são amostradas. Pelo método de amostragem estratificada necessita-se sortear

muitas variáveis para que todos os estratos sejam amostrados. Por exemplo, considerando-se que o número de dimensões (n) é igual a 8, e dividindo-se cada variável em 20 estratos, o número total de estratos disjuntos resulta: $I = 256 \times 10^8$, necessitando-se definir I vetores com n elementos para representar todos os estratos. Pelo método de amostragem do hipercubo Latino, com 20 vetores garante-se que os n componentes são totalmente estratificados. O método de amostragem do hipercubo Latino foi aplicado no capítulo 2 para solucionar, através do método de simulação Monte Carlo, uma integral em 4 dimensões, que representa o cálculo do volume de uma esfera com raio unitário em 4 dimensões. A solução exata deste problema pode ser obtido analiticamente. A integral analisada foi solucionada pelo método de Monte Carlo através da realização de amostragem aleatória e pelo hipercubo Latino. Concluiu-se que a qualidade dos resultados estimados pela amostragem do hipercubo Latino são superiores aos obtidos pela amostragem aleatória (em termos de convergência e de mínima variância).

No capítulo 2 foi analisado um problema que envolve o dimensionamento de uma treliça simples submetida por cargas aleatórias, com o objetivo de demonstrar os benefícios que são obtidos, quando aplicam-se conjuntamente os conceitos de importância amostral, uso de variáveis correlacionadas e realização de amostragem pelo método do hipercubo Latino. Nesta aplicação deve-se estimar pelo método de Monte Carlo, o valor do quociente entre funções de variáveis aleatórias, que define a probabilidade de ruptura da treliça. O método de Monte Carlo foi aplicado com o algoritmo denominado MMCC (Método de Monte Carlo Comum) e considerando-se os conceitos de importância amostral, uso de variáveis correlacionadas e amostragem pelo método do hipercubo Latino, denominado MMCA (Método de Monte Carlo Adaptado). O problema foi solucionado para uma grande variação de parâmetros usando-se algoritmos propostos no capítulo 2. Com os resultados obtidos exatamente e pelas 2 formulações do método de Monte Carlo, concluiu-se que em termos de convergência e de mínima variância os resultados obtidos por MMCA são superiores aos obtidos por MMCC. Adicionalmente deve-se considerar que os resultados estimados pelo MMCA utilizam um número inferior de simulações, em relação ao número de simulações usados, nas estimativas determinadas por MMCC.

As formulações descritas no capítulo 2, as quais fundamentam-se no método de simulação Monte Carlo foram usadas nos capítulos 4 e 5 para atingirem os objetivos desta tese. No capítulo 4 são simulados experimentos sobre: (i) o fluxo de massa num canal; e (ii) o fluxo de calor entre placas planas e paralelas. As investigações são realizadas considerando-se gases poliatômicos (nitrogênio, monóxido de carbono e metano) no regime de Knudsen sob o efeito de campos magnéticos externos. Nestas análises são usadas as formulações do método de Monte Carlo que foram descritas nos itens 2.3 (evolução temporal de médias e variâncias) e 2.4 (técnicas para redução de variância). No capítulo 5, com o método DSMC (descrito no item 2.2), simula-se o experimento em que ocorre

o fenômeno do torque termomagnético (efeito Scott) exercido pelo gás nitrogênio (Scott, Sturmer e Willianson, 1967).

No capítulo 3 apresentou-se um resumo do estudo realizado sobre interações de gases com superfícies sólidas, com o objetivo de definir um modelo matemático para solucionar problemas através do método de simulação Monte Carlo. O modelo matemático, adotado nesta tese, possibilita a representação dos aspectos dinâmicos da interação entre moléculas e superfícies, que são necessárias para reproduzir as mudanças que ocorrem na quantidade de movimento tangencial de moléculas, quando aplicado para simular gases poliatômicos com movimento de rotação.

O modelo matemático, adotado nesta tese, para simular as colisões que ocorrem entre as moléculas e as superfícies é descrito através de um processo de espalhamento parcialmente difuso em torno da reflexão especular. A direção especular depende dos ângulos (θ_i e ϕ_i) que representam o eixo de rotação molecular. Quando o movimento molecular é afetado por campos magnéticos pode-se constatar que os ângulos (θ_i e ϕ_i) são modificados ao longo do tempo através do movimento de precessão molecular que ocorre no trajeto percorrido pela molécula e a superfície em que ocorre a colisão. Conseqüentemente os resultados obtidos na determinação da reflexão especular são alterados.

De acordo com o modelo matemático, são determinados diferentes resultados através do processo de aceitação-rejeição usados para determinar os valores dos componentes do vetor velocidade translacional, energia de rotação e coordenadas do eixo de rotação, que oscilam de forma parcialmente difusa em torno da solução especular. Pode-se concluir que o método considerado para simular as colisões que ocorrem entre as moléculas e as superfícies representa fisicamente o fenômeno de polarização da quantidade de movimento molecular. Os resultados pós-colisionais são dependentes do vetor campo magnético.

No capítulo 4 foram descritos os métodos e procedimentos usados para investigar os fenômenos de transporte em gases poliatômicos no regime de Knudsen sob o efeito de campos magnéticos externos. Foram solucionados, com o método de Monte Carlo, dois problemas com os seguintes objetivos: (i) determinar a relação entre a variação do fluxo de massa, num canal capilar, em função do campo magnético externo; e (ii) determinar a relação entre a variação do fluxo de calor, para gases confinados entre 2 placas paralelas com temperaturas diferentes, em função do campo magnético externo. Os resultados numéricos são comparados com resultados experimentais, que encontram-se disponíveis na literatura.

Os experimentos numéricos foram realizados para simular os fluxos de massa e calor com os seguintes gases: nitrogênio, monóxido de carbono e metano. Devido a necessidade do uso de um

grande número de simulações, o método de Monte Carlo foi viabilizado computacionalmente usando-se uma variedade de técnicas amostrais (importância amostral, variáveis correlacionadas e amostragem do hipercubo Latino) e de modelos de evolução temporal. Mesmo usando-se os recursos relacionados, para solucionar os 2 problemas analisados neste capítulo, necessitou-se utilizar 16 microcomputadores (500 MHz) por aproximadamente 6 meses (tempo de processamento).

As técnicas e modelos anteriormente relacionadas, foram apresentadas no capítulo 2 desta tese. Neste capítulo, através da solução de problemas simples, foram demonstradas as vantagens que são obtidas com o uso destas técnicas. Todos os problemas investigados no capítulo 2 podem ser solucionados exatamente, de forma que as soluções exatas podem ser usadas para comparar com as estimativas obtidas pelos métodos de Monte Carlo desenvolvidos nesta tese. Como os problemas são simples, as estimativas obtidas pelos métodos de Monte Carlo foram determinadas com pouco tempo de processamento computacional (da ordem de minutos), de forma que não houveram dificuldades para a realização das demonstrações.

O primeiro problema investigado no capítulo 4 foi usado para realizar a calibragem de um modelo matemático utilizado com simulação pelo método de Monte Carlo para representar os aspectos dinâmicos da interação entre moléculas e superfícies, tendo como objetivo reproduzir as mudanças que ocorrem na quantidade de movimento tangencial de moléculas, quando aplicado para simular gases poliatômicos. Em aplicações em que se faz uso do método de simulação Monte Carlo, deve-se determinar a priori os parâmetros do modelo usado para descrever a interação com as superfícies, de maneira tal que os efeitos essenciais do fenômeno em análise sejam atingidos. A estimativa dos parâmetros do modelo de interação entre moléculas e superfícies foi realizada através da comparação entre resultados, determinados experimentalmente (van der Tol e outros, 1985) e obtidos pelo método de Monte Carlo, para o fluxo de massa através de um canal prismático com gases no regime de Knudsen perturbados por campos magnéticos externos.

Os efeitos de campos magnéticos nas propriedades de transporte desempenham um importante papel na investigação das interações entre moléculas poliatômicas e superfícies. Os efeitos que ocorrem são anisotropias da distribuição da quantidade de movimento angular, também denominadas de polarizações.

Para realizar a calibragem foi desenvolvido um método computacional. O método de calibragem desenvolvido no capítulo 4 demonstrou ser uma ferramenta adequada para realizar a calibragem do modelo matemático usado para realizar simulações das colisões entre moléculas e superfícies. Com os parâmetros estimados para os gases CO e N₂, foram realizadas simulações para solucionar o segundo problema analisado no capítulo 4, com o objetivo de investigar o fluxo de calor entre

placas paralelas revestidas com Au, com gases no regime de Knudsen. Os resultados obtidos para este problema podem ser considerados como de boa qualidade, quando comparados os valores obtidos experimentalmente por Borman e outros (1983). Nesta aplicação também foram usados modelos que descrevem as leis de evolução da média e da variância para um processo estocástico estimado a partir de simulações realizadas com o método de Monte Carlo. Os parâmetros dos modelos determinados pelo método dos mínimos quadrados generalizado conseguem descrever exatamente o estado estacionário do processo estocástico através dos resultados assintóticos.

No capítulo 5 foi desenvolvido um método DSMC para solucionar o problema do torque termomagnético (efeito Scott). O método foi testado simulando-se o gás nitrogênio, com os resultados obtidos sendo comparados com valores experimentais (Scott, Sturner e Willianson, 1967). Concluiu-se que os resultados obtidos podem ser considerados como de boa qualidade. A viabilidade de aplicação do método DSMC, em teoria cinética dos gases, foi demonstrada no capítulo 2.

6.3. Recomendações para a Realização de Estudos Futuros

A partir do que foi analisado nesta tese constatou-se a existência de uma série de problemas e questões que ficaram inconclusivos, que foram concluídos parcialmente ou então que não foram investigados. Recomenda-se os seguintes tópicos para a realização de estudos futuros:

Complementar as análises dos fluxos de massa e de calor entre placas planas e paralelas obtendo resultados para outros tipos de superfícies e gases, e também para a análise do efeito do torque termomagnético obtendo resultados para outros tipos de gases e dimensões dos equipamentos.

Investigar o efeito da altura do cilindro na investigação do efeito do torque termomagnético, através de simulações bidimensionais. A presença dos contornos nos extremos podem provocar alterações na dinâmica do escoamento (Riechelmann e Nanbu, 1993; e Ross e Hussain, 1987).

Complementar a análise do efeito do torque termomagnético, considerando: (i) detalhamento do campo do tensor tensão para o efeito Scott com base no método DSMC; (ii) verificar a possibilidade de aplicação de outros métodos de simulação Monte Carlo mais eficientes que o DSMC, investigando como por exemplo: o método de simulação sequencial para sistemas dinâmicos (Liu e Chen, 1998) e o uso de redes neurais para modelagem de sistemas dinâmicos (Amari, Yoshida e Kanatani, 1977; Peretto, 1984; e Amari, 1990); e (iii) investigar a existência de outros tipos de fluxos induzidos pela tensão térmica que contribui para o efeito Scott.

Desenvolver modelos simplificados para tratamento das colisões intermoleculares, que são responsáveis pelo excessivo gasto de tempo de processamento computacional, quando usados com o método DSMC. O uso de modelos alternativos visam em obter resultados com qualidade superior aos que são obtidos com o método baseado em DSMC, e com menor gasto de tempo de processamento computacional. Dentro desta linha de pesquisa, pode-se investigar a possibilidade do uso do conceito de autômatos celulares (Agrawal, 1999; Gershenfeld, 1999) combinado com o método de Monte Carlo, para simular o efeito termomagnético em gases poliatômicos.

Apêndice A

Métodos de Geração de Variáveis Aleatórias

A.1. Introdução

Na simulação de processos estocásticos pelo método de Monte Carlo necessita-se de números aleatórios para determinar eventos que ocorrem com específicas distribuições de probabilidade. A importância dos números aleatórios na aplicação do método de simulação Monte Carlo foi descrita no capítulo 2 deste trabalho. O termo número aleatório é usado para especificar números aleatórios uniformes. Neste Apêndice apresentam-se métodos computacionais que comumente são usados para geração de variáveis aleatórias. Os seguintes assuntos são abordados: Geração de números pseudo-aleatórios; Testes estatísticos para avaliação de números pseudo-aleatórios; Geração de variáveis aleatórias com distribuições específicas; e o algoritmo de Metropolis. No apêndice B são apresentadas as listagens com as implementações computacionais em Fortran (Lahey Computer Systems, 1998) para alguns dos algoritmos descritos neste apêndice.

A.2. Geração de Números Pseudo-Aleatórios

Os métodos de geração de números pseudo-aleatórios tem por objetivo produzir seqüências de números:

$$u_0, u_1, u_2, \dots, \quad (\text{A.1})$$

sendo que cada u_n , deve estar incluído no intervalo $[0,1)$, deve ter a mesma probabilidade de ocorrência, e deve ser independente em relação aos demais valores u_k , para $n \neq k$.

As técnicas computacionais mais comuns produzem seqüências de números inteiros distribuídos uniformemente:

$$x_0, x_1, x_2, \dots, \quad (\text{A.2})$$

sendo que $0 \leq x_n < B$, onde B é um valor limite. Existe um menor número positivo P , chamado de período, para o qual a relação $x_{n+P} = x_n$ ocorre para todo n . A seqüência de números uniformes pertencente ao intervalo $[0,1)$ é determinada por:

$$x_0 / B, x_1 / B, \dots, x_{P-1} / B. \quad (\text{A.3})$$

Esta seqüência não pode ser uniformemente distribuída no intervalo $[0,1]$ porque existe somente um número finito de elementos. Quando P e B são suficientemente grandes, a seqüência pode ser considerada uniforme para todos os efeitos práticos. O valor 0 pode ocorrer, na seqüência normalizada, desde que ocorra na seqüência de x_n . Teoricamente, o valor 1 não pode ocorrer. Dependendo do arredondamento causado pela representação do sistema de ponto flutuante pode existir computacionalmente o número 1 (Kaviski, 2001).

Os geradores de números pseudo-aleatórios devem ser inicializados por um número inicial x_0 . Dependendo da técnica de geração empregada existem critérios específicos para a definição do valor inicial. Muitos sistemas computacionais empregam construções para o valor inicial baseado no sistema de data e hora. Por exemplo (Anderson, 1990):

$$x_0 = \text{ano} - 2000 + 100[(\text{mes} - 1) + 12[(\text{dia} - 1) + 31[\text{hora} + 24(\text{min} + 60\text{seg})]]], \quad (\text{A.4})$$

que satisfaz $0 \leq x_0 \leq 3214079999 \approx 2^{31.58176}$.

As técnicas comumente empregadas para produção de seqüências de números pseudo-aleatórios são as seguintes (Anderson, 1990): (i) Gerador congruente multiplicativo (*Multiplicative Congruential* - MC); (ii) Gerador por deslocamento de registro (*Shift Register* - SR); (iii) Gerador com defasagens de Fibonacci (*Lagged-Fibonacci* - LF); (iv) Aleatorização por embaralhamento; (v) Geradores combinados; (vi) Gerador RANLUX (*LUXury RANdom numbers*); e (vii) Outros geradores de números pseudo-aleatórios.

(i) Gerador congruente multiplicativo (*Multiplicative Congruential* - MC)

Dos geradores em uso o método MC é o mais antigo. Foi proposto por D. H. Lehmer em 1948 (Knuth, 1981). A seqüência de números pseudo-aleatórios é determinada por:

$$x_{n+1} = (ax_n + c) \bmod m, \quad n \geq 0, \quad (\text{A.5})$$

sendo: m o módulo ($m > 0$), a é o multiplicador ($0 < a < m$), c é um incremento ($0 \leq c < m$), e x_0 é um valor inicial ($0 \leq x_0 < m$). A seqüência correspondente de números no intervalo $[0,1]$ é determinada por x_n / m . O maior período possível é m . Esta seqüência pode ser representada por $\text{MC}[a, c, m; x_0]$.

Em geral consideram-se três classes de geradores MC que normalmente são usados: $MC[a, c, 2^N; x_0]$, $MC[a, 0, 2^N; x_0]$, e $MC[a, 0, m = \text{primo}; x_0]$.

Na classe de geradores $MC[a, c, 2^N; x_0]$ o máximo período possível pode ser obtido quando c é um número ímpar, e $a-1$ é um múltiplo de 4 (Knuth, 1981). O número 0 é um dos membros da sequência. Este gerador é facilmente implementado em computadores binários usando-se informações sobre a representação de dados (Kaviski, 2001). Um exemplo desta classe de gerador tem os seguintes parâmetros (Knuth, 1981): $MC[5^{15}, 7261067085, 2^{35}; x_0]$. Computacionalmente este gerador foi implementado em Fortran numa rotina denominada *rknuth*. Da mesma forma foram definidas as rotinas *rcdcx1*, *rcdcx2* e *rcdcx3* que são exemplos do gerador com parâmetros: $MC[31623, 2178281829, 2^{48}; x_0]$, usado em computadores CDC-6500 (Phillips e outros, 1976). Este gerador não tem a propriedade $a-1$ múltiplo de 4, de forma que não consegue-se obter a sequência de máximo período.

Na classe de geradores $MC[a, 0, 2^N; x_0]$ não consegue-se obter o máximo período possível igual a m . O maior período possível é 2^{N-2} , que pode ser obtido quando o parâmetro a é da forma $8k+3$ ou $8k+5$ e o valor inicial é ímpar (Knuth, 1981). Um exemplo desta classe de gerador tem os parâmetros: $MC[44485709377909, 0, 2^{48}; x_0]$, usado em computadores CRAY-X-MP (Anderson, 1990). Em Fortran este gerador foi implementado na rotina *rcrayl*. Da mesma forma que a rotina, implementada para o gerador com parâmetros: $MC[11133510565745309, 0, 2^{56}; x_0]$, usado no computador Siemens 7760 (Ahrens e Dieter, 1988). As rotinas *rcdcl1*, *rcdcl2*, *rcdcl3* e *rcdcl4*, são exemplos de implementações para o gerador com parâmetros: $MC[31623, 0, 2^{48}; x_0]$, usado em computadores CDC-6500 (Phillips e outros, 1976). Este gerador não tem a propriedade descrita para o parâmetro a , de forma que não consegue-se obter a sequência de melhor período. Um exemplo clássico desta classe de gerador é o da sub-rotina *randu* (International Business Machine Corporation, 1970; Compaq Computer Corporation, 1999), com parâmetros: $MC[65539, 0, 2^{31}; x_0]$. Implementadas em Fortran nas rotinas com os nomes: *randu1* e *randu2*.

Na classe de geradores $MC[a, 0, m = p = \text{primo}; x_0]$ não consegue-se obter o máximo período possível igual a p , porque o número 0 não pode fazer parte da sequência. O maior período possível é $p-1$, que pode ser obtido quando o parâmetro a é um elemento primitivo módulo m (Knuth, 1981) e $x_0 \neq 0$. O mais popular gerador, incluído nesta classe, foi proposto por Lewis, Goodman e Miller (1969): $MC[16807, 0, 2^{31} - 1; x_0]$. As implementações em Fortran foram realizadas nas rotinas *rlgm1* e *rlgm2*. Outro exemplo, é o gerador proposto por Lehmer em 1951 (Hutchinson, 1966): $MC[5^5, 0, 2^{35} - 31; x_0]$. No Fortran da Compaq (Compaq Computer Corporation, 1999), através da sub-rotina *random_number* é usado o gerador $MC[40014, 0, 2^{31} - 85; x_0]$.

Um outro exemplo é o do gerador MC[13967501,0,2³²−1; x_0], que encontra-se disponível no Fortran Lahey (Lahey Computer Systems, 1998), através da sub-rotina *random_number*. Neste caso o parâmetro m não é um número primo. O parâmetro a é da forma $8k+5$.

(ii) Gerador por deslocamento de registro (*Shift Register* - SR)

As variáveis consideradas neste tipo de gerador são números inteiros representados por N bits. Um gerador por troca de registro é representado por (Fushimi e Tezuka, 1983; Anderson, 1990): SR[$i, j, N; x_0$]. Sendo $N>1$, $0<i,j<N$, e $0 < x_0 < 2^N$. A sequência é definida por:

$$x_{n+1} = t \oplus (t \text{ SHL } j), \quad t = x_n \oplus (x_n \text{ SHR } i), \quad (\text{A.6})$$

sendo \oplus o operador OR exclusivo (compara 2 bits e retorna o resultado 1 somente se um dos bits é igual a 0 e o outro igual a 1), SHR i é o operador de deslocamento para a direita de i bits, SHL j é o operador de deslocamento para a esquerda de j bits.

O máximo período que pode ser obtido por este tipo de gerador é $2^N - 1$, sendo que o número 0 não pode pertencer a sequência. Para $N=31$, os seguintes geradores, propostos por Marsaglia em 1983, apresentam máximo período (Anderson, 1990):

$$\text{SR}[3,28,31;x_0], \quad \text{SR}[6,25,31;x_0], \quad \text{SR}[13,18,31;x_0]. \quad (\text{A.7})$$

Quando $N=32$, não consegue-se obter o máximo período. Por exemplo, para o gerador com parâmetros: SR[15,17,32; x_0], obtêm-se 99.95% do período total. Este gerador, proposto por Marsaglia em 1983, é um dos mais populares, e também, mais facilmente implementado em linguagem de alto nível.

Os geradores SR são mais facilmente implementados em linguagens Assembler, mas conhecendo-se a representação interna de dados, também podem ser implementados em linguagens de alto nível (Kaviski, 2001). Na rotina *rdesrg* apresenta-se uma implementação do gerador SR[15,17,32; x_0].

(iii) Gerador com defasagens de Fibonacci (*Lagged-Fibonacci* - LF)

Esta é uma classe de geradores que apresentam as vantagens de serem rápidos e por permitirem obter longas seqüências de números pseudo-aleatórios. São considerados por Knuth (1981) como a melhor fonte para obtenção de números pseudo-aleatórios para atingirem propósitos práticos. Geralmente não são inteiramente aceitos porque os fundamentos teóricos não são sólidos como os

existentes para os outros geradores. Teme-se que nas seqüências geradas possam ocorrer emboscadas com correlações que ainda não foram descobertas. Newman e Barkema (1999) tem usado extensivamente este gerador, obtendo excelentes resultados com a solução de problemas que envolvem longas seqüências de números pseudo-aleatórios. Para proteger-se da possibilidade da ocorrência de séries correlacionadas, estes autores recomendam o uso deste gerador associado com outros geradores.

A forma geral deste tipo de gerador é representada por: $LF[r, s, m, op; x_0, \dots, x_{r-1}]$, sendo s os lags ($0 < s < r$), m é a base, op é um operador binário, e x_0, \dots, x_{r-1} é uma seqüência de r valores iniciais. Para $n \geq r$, a seqüência é definida por:

$$x_n = x_{n-r} \text{ op } x_{n-s}. \quad (\text{A.8})$$

Os operadores op geralmente são os seguintes: $+$ adição e mod m ; $-$ subtração e mod m ; $*$ multiplicação e mod m ; e \oplus OR exclusivo se m é uma potência de 2. Alguns exemplos de geradores propostos por Marsaglia em 1985 (Anderson, 1990), são os seguintes: $LF[17, 5, 2^N, \pm; x_0, \dots, x_{16}]$ com período $(2^{17} - 1)2^{N-1}$, se pelo menos um membro da seqüência inicial é ímpar; $LF[17, 5, 2^N, *; x_0, \dots, x_{16}]$ com período $(2^{17} - 1)2^{N-3}$, se todos os membros da seqüência inicial são ímpares; e $LF[17, 5, 2^N, \oplus; x_0, \dots, x_{16}]$ com período $2^{17} - 1$. O período deste último gerador independe do tamanho do número de bits da base, podendo ser muito pequeno.

Alguns geradores podem possuir períodos extremamente longos, como por exemplo, o gerador com parâmetros: $LF[607, 273, 2^{31}, -; x_0, \dots, x_{606}]$ com período $(2^{607} - 1)2^{30} \approx 10^{191}$, se pelo menos um dos membros da seqüência inicial é ímpar.

A rotina *ranmpb*, é um exemplo de implementação em Fortran, para o gerador: $LF[55, 31, 10^9, -; x_0, \dots, x_{54}]$. O algoritmo foi proposto por Knuth (1981), foi escrito em linguagem de alto nível por Press e outros (1992). Foi adotado por Bird (1994), para utilização em aplicações com o método DSMC.

Para determinação da seqüência inicial geralmente são usados geradores simples, como por exemplo o método congruente multiplicativo. Existem demonstrações que garantem que os valores iniciais não são gerados novamente pelo modelo LF (Anderson, 1990). Marsaglia em 1985 (Anderson, 1990), recomenda a construção da seqüência inicial bit por bit usando o gerador: $LF[3, 1, 32707, -; x_0, x_1, x_2]$. Os três valores iniciais podem ser determinados através do inicializador descrito pela expressão (A.4).

(iv) Aleatorização por embaralhamento

Este método foi proposto por Maclaren e Marsaglia em 1965 (Knuth, 1981), com o objetivo de reduzir as indesejáveis regularidades que podem existir em alguns geradores. O método necessita do conhecimento de duas seqüências de números uniformes no intervalo $[0,1)$, $\{u_n\}$ e $\{v_n\}$, as quais podem ser geradas por algum dos métodos apresentados anteriormente. Necessita-se também de um vetor $A(0:k-1)$, sendo $k > 20$ (Anderson, 1990). O gerador é inicializado fazendo-se:

$$A(0) = u_0, \dots, A(k-1) = u_{k-1}. \quad (\text{A.9})$$

Obtêm-se um novo número pseudo-aleatório considerando-se os seguintes passos:

- Faz-se uso dos próximos valores U e V , das seqüências, $\{u_n\}$ e $\{v_n\}$, respectivamente;
- Calcula-se o índice $j = \lfloor kV \rfloor$, sendo $\lfloor x \rfloor$ a função piso (Graham e outros, 1995), que define o maior inteiro menor ou igual a x ;
- O novo número pseudo-aleatório é $A(j)$. Em seguida atribui-se $A(j) = U$.

Este gerador é chamado de método do embaralhamento de duas seqüências.

(v) Geradores combinados

Consideram-se duas seqüências de números aleatórios $\{x_n\}$ e $\{y_n\}$, distribuídos nos intervalos $[0, B_x]$ e $[0, B_y]$, respectivamente. Se $m \geq \max(B_x, B_y)$, então pode-se definir a seguinte combinação entre as seqüências (Anderson, 1990):

$$z_n = (x_n \pm y_n) \bmod m. \quad (\text{A.10})$$

Os números uniformes no intervalo $[0,1)$ são obtidos fazendo-se z_n / m . Sendo que, somente usa-se uma das operações $+$ ou $-$, não ambas. Se as seqüências $\{u_n\}$ e $\{v_n\}$ são uniformes no intervalo $[0,1)$, a combinação entre as seqüências pode ser definida por:

$$w_n = (u_n \pm v_n) \bmod 1. \quad (\text{A.11})$$

Da mesma forma, mais de duas seqüências também podem ser combinadas. Alguns exemplos de geradores combinados são os seguintes:

$$\{(\text{MC}[171, 0, 30269; x_0] / 30269) + (\text{MC}[172, 0, 30307; y_0] / 30307) + (\text{MC}[170, 0, 30323; z_0] / 30323)\} \bmod 1, \quad (\text{A.12})$$

proposto por Wichmann e Hill (1982);

$$4.656613 \times 10^{-10} \{(\text{MC}[40014, 0, 2147483563; x_0] - \text{MC}[40692, 0, 2147483399; y_0]) \bmod 2147483562\}^{\cdot} \quad (\text{A.13})$$

proposto por L'Ecuyer (1988);

$$\{\text{LF}[2, 1, 2^{32}, *, x_0, x_1] - \text{LF}[3, 1, 2^{32} - 5, -, y_0, y_1, y_2]\} \bmod 2^{32}, \quad (\text{A.14})$$

proposto por Marsaglia em 1985 (Anderson, 1990);

$$\text{MC}[69069, 0, 2^{32}; x_0] \oplus \text{SR}[15, 17, 32; y_0], \quad (\text{A.15})$$

proposto por Marsaglia em 1983 (Anderson, 1990), com forma diferente dos anteriores.

Sharipov (2002), recomenda o uso do seguinte gerador combinado:

$$\{(\text{MC}[1364, 0, 1500419; x_0] / 1500419) + (\text{MC}[1528, 0, 1400159; y_0] / 1400159)\} \bmod 1^{\cdot} \quad (\text{A.16})$$

Este gerador foi implementado em Fortran com o nome de *rcomb*.

(vi) Gerador RANLUX (*LUXury RANdom numbers*)

Marsaglia e Zaman (Shchur e Butera, 1998) definiram uma relação recursiva envolvendo 3 números positivos inteiros: b chamado de base, r e s chamados de defasagens ($r > s$). Este algoritmo é conhecido como gerador SWC (*Subtract-With-Carry*). A qualidade deste gerador foi estabelecida através de resultados matemáticos obtidos em dinâmica de sistemas caóticos, testes espectrais e por meio da aplicação de um grande número de testes empíricos. Conhecendo-se os primeiros r números pseudo-aleatórios x_0, x_1, \dots, x_{r-1} e o bit de passagem c_{r-1} (*carry bit*), o n ésimo número pseudo-aleatório é determinado calculando-se inicialmente a seguinte diferença:

$$\Delta_n = x_{n-s} - x_{n-r} - c_{n-1}, \quad (\text{A.17})$$

e determina-se x_n e c_n , considerando-se:

$$\begin{aligned} x_n &= \Delta_n, & c_n &= 0 \text{ se } \Delta_n \geq 0, \\ x_n &= \Delta_n + b, & c_n &= 1 \text{ se } \Delta_n < 0. \end{aligned} \quad (\text{A.18})$$

O máximo período possível deste gerador é $m = b^r - b^s + 1$, que pode ser atingido quando m é primo, e quando b e m são primos relativos. Os parâmetros escolhidos por Marsaglia e Zaman (Lüscher, 1994), são os seguintes: $b = 2^{24}$, $r=24$ e $s=10$.

Para corrigir algumas deficiências deste algoritmo, que falha em alguns testes de correlação, Lüscher (1994) propôs descartar alguns dos números pseudo-aleatórios produzidos pelo gerador SWC, usando somente os números que restarem. Este gerador é conhecido com o nome de RANLUX (*LUXury RANdom numbers*). James (1994) definiu 4 níveis de rejeição chamados de níveis de superfluidade (*luxury levels*), caracterizados por um número inteiro $p \geq 24$. O gerador produz p números pseudo-aleatórios, destes, usam-se os primeiros 24 e descartam-se os próximos $p - 24$, e assim sucessivamente. Os valores $p=48, 97, 223$ e 389 , definem os níveis de superfluidade 1, 2, 3 e 4, respectivamente. Através de análises teóricas foi demonstrado que o nível 3 apresenta as menores chances de se observarem correlações nas séries de números pseudo-aleatórios gerados. Quando $p=24$, geralmente chamado de nível 0, são obtidos os resultados equivalentes ao gerador SWC. O gerador RANLUX tem sido usado em aplicações desenvolvidas no CERN - Conseil Européen pour la Recherche Nucléaire (CERN, 2002). Este gerador foi implementado em Fortran com o nome de *ranlux*.

(vii) Outros geradores de números pseudo-aleatórios

A pesquisa de melhores geradores de números pseudo-aleatórios é um processo continuamente realizado. Muitas vezes, acontece que um bom gerador para uma determinada aplicação, não é bom para outra. Existem na literatura métodos congruentes não lineares (Phillips e outros, 1976; Boyar, 1989), geradores recursivos múltiplos (Knuth, 1981), geradores inversivos (Wegenkittl, 1998).

Matsumoto e Nishimura (1998), propuseram um gerador, que para uma particular escolha de parâmetros, permite obter um período igual a $2^{19937} - 1$, com os números pseudo-aleatórios equidistribuídos em 623 dimensões. O gerador usa uma área de trabalho de 624 palavras. Dahl e outros (2000), propuseram um gerador baseado num passeio aleatório realizado numa malha de 256×256 bytes. Os números pseudo-aleatórios são gerados através da realização da permutação dos bytes da rede. Testes empíricos comprovaram a aplicabilidade do método.

A Internet é uma excelente fonte de informações sobre geradores de números pseudo-aleatórios. O site <http://random.mat.sbg.ac.at/> da Universidade de Salzburg, contém geradores, testes de aleatoriedade, bibliografia, informações sobre métodos de Monte Carlo e endereços de outros locais da web com informações semelhantes. Bloch e Dressler (1998), apresentam informações sobre o

conteúdo de importantes sites da internet, que trazem informações sobre geradores de números pseudo-aleatórios e de aplicações com o método de Monte Carlo.

A.3. Testes Estatísticos para Avaliação de Números Pseudo-Aleatórios

As propriedades estatísticas dos números pseudo-aleatórios devem coincidir com as propriedades estatísticas dos números verdadeiramente aleatórios (independentes e igualmente prováveis). Os números pseudo-aleatórios não são randômicos na definição do termo, porque são completamente determinados a partir de valores iniciais, têm precisão limitada e fazem parte de seqüências com período finito. Quando os números pseudo-aleatórios são aprovados por testes estatísticos, podem ser tratados como verdadeiros números aleatórios. Por exemplo, estudos estatísticos demonstram a aleatoriedade dos dígitos decimais do número π (Pathria, 1962). Atualmente, conhece-se o número π com mais de 10^{10} dígitos decimais (Bloch e Dressler, 1999). Entretanto, não podem ser considerados como puramente aleatórios porque são calculados deterministicamente.

Na literatura sobre a geração de números pseudo-aleatórios são apresentadas listas extensas de testes estatísticos (Naylor e outros, 1966; Knuth, 1981; Anderson, 1990). Geralmente são classificados como: simples (de freqüência, qui-quadrado, Kolmogorov-Smirnov, *poker*, serial, intervalo, do máximo, correlação serial, do coletor de bilhetes); severos (de distribuição conjunta, das m -uplas sobrepostas, permutações sobrepostas, da ocupação por pares esparsos sobrepostos, de espaço entre valores iguais, do sorteio de paradas); e espectrais (baseado na transformada de Fourier, definida sobre um conjunto finito).

Nesta tese, um teste de freqüência foi aplicado para verificar a uniformidade da distribuição de sucessivos conjuntos de N números num espaço com N dimensões (Bird, 1994). Num espaço com dimensão $N=2$, com 10^4 células, usando-se 10^8 conjuntos de pares de números aleatórios. O teste é fundamentado no modelo binomial, usado para descrever a distribuição de probabilidade do número de pares de valores aleatórios numa célula. A probabilidade de um par de números aleatórios preencher uma célula qualquer é 10^{-4} . Considerando-se 10^8 tentativas, resulta (Leon-Garcia, 1994):

$$E[X] = 10^4 \quad \text{e} \quad \text{VAR}[X] = 9999, \quad (\text{A.19})$$

sendo X o número de pares de números aleatórios numa célula qualquer, $E[X]$ o valor médio, e $\text{VAR}[X]$ a variância. O teste produz como saída o parâmetro \hat{T}_n , definido como o número de células em que o número de pares de números aleatórios existentes encontram-se fora dos seguintes limites:

$$E[X] - n\sqrt{\text{VAR}[X]} \leq X \leq E[X] + n\sqrt{\text{VAR}[X]}, \quad (\text{A.20})$$

sendo n o número de desvios padrão.

Tabela A.1. Resultados do teste de verificação da uniformidade da distribuição de números pseudo-aleatórios.

Função	\hat{T}_1	\hat{T}_2	\hat{T}_3	\hat{T}_4	\hat{T}_5	Tempo (s)
<i>rlgm1</i>	3001	403	28	0	0	208
<i>rlgm2</i>	2998	403	28	0	0	923
<i>randu1</i>	2074	161	3	0	0	125
<i>randu2</i>	2074	161	3	0	0	269
<i>rknuth</i>	3120	424	27	0	0	956
<i>rcdcl1</i>	3216	465	37	1	0	264
<i>rcdcl2</i>	3216	465	37	1	0	288
<i>rcdcl3</i>	3216	465	37	1	0	313
<i>rcdcl4</i>	3216	465	37	1	0	212
<i>rcdcx1</i>	3220	452	31	2	0	301
<i>rcdcx2</i>	3220	452	31	2	0	295
<i>rcdcx3</i>	3220	452	31	2	0	319
<i>rcrayl</i>	3063	441	28	2	0	1393
<i>rsieml</i>	3103	415	25	0	0	1643
<i>ranmpb</i>	3173	457	35	0	0	112
<i>Lahey</i>	3131	440	34	0	0	211
<i>rdesrg</i>	3118	430	18	0	0	149
<i>rcomb</i>	3147	418	23	0	0	144
<i>ranlux(0)</i>	3187	458	29	1	0	132
<i>ranlux(1)</i>	3177	465	24	0	0	172
<i>ranlux(2)</i>	3129	425	21	0	0	256
<i>ranlux(3)</i>	3191	451	21	0	0	471
<i>ranlux(4)</i>	3155	443	33	0	0	754

Obs.: A função *Lahey* refere-se ao uso da sub-rotina *random_number* definida no Lahey/Fujitsu Fortran 95 (Lahey Computer Systems, 1998).

Os resultados produzidos pelo teste podem ser comparados com valores teóricos, que podem ser determinados pela expressão:

$$T_n = 2 \times 10^4 P[Z \geq n], \quad (\text{A.21})$$

sendo $P[Z \geq n]$ uma probabilidade determinada pela distribuição normal padrão. Quando $n=1, \dots, 5$, os valores correspondentes para T_n , são iguais a: 3173, 455, 27.0, 0.63 e 0.0057. Na tabela A.1 apresentam-se os valores de \hat{T}_n estimados para os métodos de geração de números aleatórios apresentados no apêndice B. Os melhores resultados foram obtidos com a função *ranmpb* (executada com o menor tempo de processamento) e pela função *ranlux(1)*. Por este teste o popular gerador *randu* (International Business Machines Corporation, 1970; Compaq Computer Corporation, 1999) pode ser considerado como um dos piores.

Outro teste desenvolvido nesta tese, determina a contagem do total de números pseudo-aleatórios que não são distribuídos em $m = 10^5$ células (Bird, 1994). Considerando-se que são distribuídos n números aleatórios em m células, pode-se usar o modelo binomial para determinar a probabilidade do número de valores pseudo-aleatórios não selecionados (Leon-Garcia, 1994):

$$P[X = 0] = C_n^0 (1/m)^0 (1 - 1/m)^{n-0} = (1 - 1/m)^n, \quad (\text{A.22})$$

sendo X a variável aleatória número de valores pseudo-aleatórios selecionados. Com $m = 10^5$, e $n' = n / 10^5 = 2, 4, 6, 8, 10$, os valores estimados com (A.22) para $P[X=0]$, são iguais a: 0.135, 0.0182, 0.00246, 0.000332 e 0.0000447. Na aplicação do teste resulta a probabilidade determinada experimentalmente, estimada como m'/m , sendo m' o número de células não preenchidas (função de n). Estes valores devem ser comparados com os resultados teóricos determinados com a expressão (A.22). Na tabela A.2 apresentam-se os resultados obtidos para as funções de geração de números pseudo-aleatórios listadas no Apêndice B. Analisando-se os resultados deste teste, verifica-se que vários geradores são apropriados: *rcdcl1*, *rcdcl2*, *rcdcl3*, *rcdcl4*, *ranmpb*, *rdesrg* e *ranlux(2)*.

No site <http://random.mat.sbg.ac.at/> da Universidade de Salzburg, apresentam-se vários resultados obtidos com a aplicação de testes estatísticos para verificação de geradores de números pseudo-aleatórios. Na literatura destacam-se os trabalhos: Lewis, Goodman e Miller (1969); Fishman e Moore (1982); Collings (1987); L'ecuyer (1988); e Park e Miller (1988). Uma das principais conclusões refere-se sobre o gerador *randu* (International Business Machines Corporation, 1970;

Compaq Computer Corporation, 1999), considerado como inadequado para geração de números aleatórios.

Tabela A.2. Resultados da aplicação do teste que determina o número de valores pseudo-aleatórios que não são gerados (m'/m).

Função	n				
	2×10^5	4×10^5	6×10^5	8×10^5	10^6
<i>rlgm1</i>	0.134	0.0187	0.00247	0.000260	0.0000800
<i>rlgm2</i>	0.134	0.0188	0.00252	0.000270	0.0000800
<i>randu1</i>	0.135	0.0175	0.00219	0.000280	0.0000600
<i>randu2</i>	0.135	0.0175	0.00219	0.000280	0.0000600
<i>rknuth</i>	0.134	0.0175	0.00254	0.000340	0.0000300
<i>rcdcl1</i>	0.135	0.0180	0.00258	0.000360	0.0000400
<i>rcdcl2</i>	0.135	0.0180	0.00258	0.000360	0.0000400
<i>rcdcl3</i>	0.135	0.0180	0.00258	0.000360	0.0000400
<i>rcdcl4</i>	0.135	0.0180	0.00258	0.000360	0.0000400
<i>rcdcx1</i>	0.136	0.0179	0.00239	0.000280	0.0000300
<i>rcdcx2</i>	0.136	0.0179	0.00239	0.000280	0.0000300
<i>rcdcx3</i>	0.136	0.0179	0.00239	0.000280	0.0000300
<i>rcrayl</i>	0.136	0.0180	0.00246	0.000290	0.0000700
<i>rsiemi</i>	0.137	0.0178	0.00240	0.000370	0.0000700
<i>ranmpb</i>	0.135	0.0187	0.00269	0.000250	0.0000400
<i>Lahey</i>	0.134	0.0177	0.00209	0.000280	0.0000100
<i>rdesrg</i>	0.134	0.0182	0.00277	0.000370	0.0000400
<i>rcomb</i>	0.137	0.0187	0.00236	0.000380	0.0000300
<i>ranlux(0)</i>	0.134	0.0187	0.00243	0.000380	0.0000500
<i>ranlux(1)</i>	0.136	0.0183	0.00232	0.000340	0.0000500
<i>ranlux(2)</i>	0.135	0.0183	0.00223	0.000250	0.0000300
<i>ranlux(3)</i>	0.136	0.0175	0.00236	0.000280	0.0000400
<i>ranlux(4)</i>	0.136	0.0189	0.00236	0.000300	0.0000100

Obs.: A função *Lahey* refere-se ao uso da sub-rotina *random_number* definida no Lahey/Fujitsu Fortran 95 (Lahey Computer Systems, 1998).

A.4. Geração de Variáveis Aleatórias com Distribuições Específicas

Neste item consideram-se procedimentos para geração de variáveis aleatórias com distribuições diferentes do modelo uniforme. São apresentados os seguintes assuntos: (i) método de geração de variáveis aleatórias normais pela aplicação do teorema do Limite Central; (ii) método da transformação inversa; (iii) método de composição; (iv) método de aceitação-rejeição; (v) método da aproximação exata; (vi) método de geração de vetores aleatórios; (vii) método de Gibbs; e (viii) outros métodos de geração de variáveis aleatórias.

Neste item consideram-se as seguintes representações: U é uma variável aleatória uniforme com a seguinte função densidade de probabilidade:

$$f_U(u) = \begin{cases} 1, & 0 \leq u \leq 1 \\ 0, & \text{caso contrário} \end{cases} \quad (\text{A.23})$$

Z é uma variável aleatória normal padronizada com a seguinte função densidade de probabilidade:

$$f_Z(z) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp(-z^2 / 2), \quad -\infty < z < \infty; \quad (\text{A.24})$$

e X é uma variável aleatória com função densidade de probabilidade $f_X(x)$, $a < x < b$, para a qual necessita-se gerar um valor.

(i) Método de geração de variáveis aleatórias normais pela aplicação do teorema do Limite Central

Uma das versões mais simples do teorema do Limite Central pode ser enunciada da seguinte forma (Leon-Garcia, 1994): Seja S_n a soma de n variáveis aleatórias independentes e identicamente distribuídas com média finita μ e variância finita σ^2 , e seja Z_n uma variável aleatória com média zero e variância unitária, definida por:

$$Z_n = \frac{S_n - n\mu}{\sigma\sqrt{n}}, \quad (\text{A.25})$$

então:

$$\lim_{n \rightarrow \infty} P[Z_n \leq z] = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^z \exp(-z'^2/2) dz' \quad (\text{A.26})$$

O teorema do Limite Central pode ser aplicado para a geração de variáveis aleatórias normais, quando considera-se S_n , como definida pela soma de n variáveis aleatórias uniformes U . Neste caso $\mu = 1/2$ e $\sigma^2 = 1/12$, e portanto:

$$Z_n = \frac{S_n - n/2}{\sqrt{n/12}}. \quad (\text{A.27})$$

Para reduzir o tempo de processamento adota-se $n=12$ (International Business Machines, 1970). Com este gerador determinam-se aproximações de boa qualidade para variáveis aleatórias normais, usando-se a expressão:

$$z = \sum_{i=1}^{12} u_i - 6. \quad (\text{A.28})$$

Gerando-se 12 números pseudo-aleatórios determina-se um número aleatório normal com média zero e variância unitária.

(ii) Método da transformação inversa

Este método pode ser aplicado para variáveis aleatórias X que são relacionadas de forma explícita com a função de distribuição acumulada. Sendo $F_X(x)$ a função de distribuição acumulada para a variável aleatória X , pode-se demonstrar que $Y = F_X(X)$ é uma variável aleatória distribuída uniformemente no intervalo $0 \leq y \leq 1$ (Leon-Garcia, 1994). Portanto:

$$X = F_U^{-1}(U), \quad F_X(X) = \int_a^X f_X(x') dx', \quad (\text{A.29})$$

sendo a o limite inferior da amplitude de variação da variável aleatória X . Gerando-se um número aleatório u , e aplicando-se a expressão definida anteriormente, determina-se um valor x para a variável aleatória X .

Como exemplo, considera-se a distribuição da posição radial da molécula de um gás em equilíbrio, num escoamento axialmente simétrico confinado entre dois cilindros. A função densidade de probabilidade tem a seguinte forma:

$$f_X(x) = \frac{2x}{b^2 - a^2}, \quad a \leq x \leq b, \quad (\text{A.30})$$

sendo a e b os raios dos cilindros, interno e externo, respectivamente. A função de distribuição acumulada correspondente tem a forma:

$$F_X(x) = \frac{x^2 - a^2}{b^2 - a^2}. \quad (\text{A.31})$$

Invertendo-se (A.31), resulta: $x = [a^2 + u(b^2 - a^2)]^{1/2}$. Expressão semelhante pode ser obtida para o caso da distribuição da posição radial da molécula de um gás em equilíbrio, num escoamento esfericamente simétrico, confinado entre duas esferas: $x = [a^3 + u(b^3 - a^3)]^{1/3}$. Na tabela A.3 apresentam-se expressões para determinação de variáveis aleatórias contínuas para vários modelos clássicos.

Tabela A.3. Expressões para geração de variáveis aleatórias contínuas para modelos clássicos.

Modelo	$f_X(x)$	x	Amplitude de x
Exponencial	$\frac{1}{a} \exp[-(\frac{x-m}{a})]$	$m - a \ln u$	$[m, \infty)$
Gumbel	$\frac{1}{a} \exp\{-(\frac{x-m}{a}) - \exp[-(\frac{x-m}{a})]\}$	$m - a \ln(-\ln u)$	$(-\infty, \infty)$
Weibull	$\frac{b}{a} (\frac{x-m}{a})^{b-1} \exp[-(\frac{x-m}{a})^b]$	$m + a(-\ln u)^{1/b}$	$[m, \infty)$
Logística	$\frac{1}{4a} \operatorname{sech}^2(\frac{x-m}{2a})$	$m + a[\ln u - \ln(1-u)]$	$(-\infty, \infty)$
Lomax	$\frac{ab^a}{(x-m)^{a+1}}$	$m + bu^{-1/a}$	$[m+b, \infty)$
Lambda generalizad a	Não definida explicitamente	$m + au^b - c(1-u)^d$	$(m-c+a0^b, m+a-c0^d)$
Wakeby	Não definida explicitamente	$m + a(1-u^b) - c(1-u^{-d})$	$[m, m+a(-0^b) - c(1-0^{-d})]$
Kappa	Não definida explicitamente	$m + a[bu^b / (1-u^b)]^{1/(bc)}$	$[m, \infty)$

Obs.: a, b, c, d , e m são parâmetros.

O método da transformação direta também pode ser aplicado para a geração de variáveis aleatórias discretas (Jacoboni e Reggiani, 1983). Se $P_i = P[X = x_i]$ é a probabilidade da ocorrência do i -ésimo evento x_i , então um número aleatório u é gerado e comparado sucessivamente com: P_0 , $P_0 + P_1, \dots, P_0 + P_1 + \dots + P_j$. O j -ésimo evento é escolhido quando ocorre a primeira soma parcial, tal que:

$$P_0 + P_1 + \dots + P_j \geq u. \quad (\text{A.32})$$

O seguinte algoritmo pode ser aplicado (Rubinstein, 1981):

- Fazer: $C = P_0$; $B = C$; $j = 0$.
- Gerar um número aleatório u .
- Se $u \leq B$
 Então $X = x_j$; Fim.
 Senão Fazer: $j = j + 1$; $C = A_{j+1}C$ (ver que $A_{j+1} = P_{j+1} / P_j$); $B = B + C$.
- Repetir o passo anterior.

Na tabela A.4 apresenta-se uma relação de parâmetros para a geração de variáveis aleatórias discretas para alguns modelos clássicos. No Apêndice B apresenta-se o algoritmo implementado em Fortran para geração de variáveis aleatórias segundo o modelo Poisson.

Tabela A.4. Expressões para geração de variáveis aleatórias discretas para modelos clássicos.

Modelo	$P_j = P[X = j]$	P_0	A_{j+1}	$\langle T \rangle$
Binomial	$\frac{n!}{j!(n-j)!} \times p^j (1-p)^{n-j}$	$(1-p)^n$	$\frac{(n-j)p}{(j+1)(1-p)}$	$1 + np$
Poisson	$\frac{\exp(-\lambda) \lambda^j}{j!}$	$\exp(-\lambda)$	$\frac{\lambda}{j+1}$	$1 + \lambda$
Geométrica	$p(1-p)^j$	p	$1-p$	$1 + \frac{1-p}{p}$
Binomial Negativa	$\frac{(j+r-1)!}{j!(r-1)!} p^r (1-p)^j$	p^r	$\frac{(r+j)(1-p)}{j+1}$	$1 + \frac{r(1-p)}{p}$

$$\text{Hiper-geométrica} \quad \frac{n_1!(n-n_1)!}{j!(n_1-j)!(m-j)!} \times \frac{(n-n_1)!}{(n-2n_1)!} \times \frac{n_1-j}{j+1} \times \left(1 + \frac{n_1 m}{n}\right) \times \frac{m!(n-m)!}{(n-n_1-m+j)!n!} \times \frac{(n-m)!}{n!} \times \frac{m-j}{n-n_1-m+1+j}$$

Obs.: p ($0 < p < 1$), λ ($\lambda > 0$), n , n_1 , e m são parâmetros. $\langle T \rangle$ é o número médio de tentativas.

(iii) Método de composição

A função densidade de probabilidade simulada $f_X(x)$ é representada por uma mistura de funções densidade selecionadas. O método é baseado na definição de probabilidade condicionada ou em leis de composição de probabilidades (Phillips e outros, 1976).

A função $f_X(x)$ pode ser representada por:

$$f_X(x) = \int g_{X|Y}(x|y) dH_Y(y), \quad (\text{A.33})$$

sendo $g_{X|Y}(x/y)$ uma família de funções densidades unidimensionais, y é um parâmetro que identifica uma única $g_{X|Y}(x/y)$, que está relacionada com a função de distribuição acumulada $H_Y(y)$.

Quando y é um parâmetro inteiro:

$$f_X(x) = \sum_i P_i g_{X|Y}(x/y = i). \quad (\text{A.34})$$

Este método pode ser usado para definir geradores para importantes e complexas distribuições de variáveis aleatórias (Rubinstein, 1981; Phillips e outros, 1976).

(iv) Método de aceitação-rejeição

Este método foi proposto por von Neumann em 1951 (Rubinstein, 1981). Têm por objetivo determinar amostras de variáveis aleatórias para uma específica distribuição de probabilidade, usando uma condição para aceitar ou rejeitar cada valor gerado.

Para gerar uma variável aleatória com função densidade de probabilidade $f_X(x)$ definida em $[a,b]$, escolhe-se uma função dominante $h(x) \geq f_X(x)$, no mesmo intervalo $[a,b]$, para a qual:

$$C \int_a^b h(x) dx = 1. \quad (\text{A.35})$$

O seguinte algoritmo, proposto por Knuth (1981), pode ser empregado para aplicação do método de aceitação-rejeição (AR):

- Gera-se um valor y para a variável aleatória Y com função densidade $Ch(y)$;
- Gera-se um número uniforme u ;
- Se $u \leq f_Y(Y) / h(Y)$,
então aceita-se $x=y$;
senão rejeita-se y e retorna-se ao primeiro passo.

Existem infinitas funções $h(x)$ que podem ser escolhidas para satisfazer a relação $h(x) \geq f_X(x)$. Em muitas aplicações [como por exemplo, em Bird (1994)], escolhe-se $h(x) = M = \text{Max}[f_X(x)]$.

O algoritmo AR se reduz para:

- Geram-se dois números uniformes u_1 e u_2 ;
- Determina-se $y = a + bu_1$;
- Se $u_2 \leq f_Y(Y) / M$,
então aceita-se $x=y$;
senão rejeita-se y e retorna-se ao primeiro passo.

Com o objetivo de melhorar o desempenho computacional do algoritmo AR, existem publicados inúmeras variantes do método aceitação-rejeição. Como por exemplo, citam-se os trabalhos de: Tadikamalla (1980); Schmeiser e Shalaby (1980); Kronmal e Peterson, Jr (1981); Gilks, Best e Tan (1995); Smith e Roberts (1993). Geralmente estes métodos alternativos de aceitação-rejeição consideram a função $h(x)$ definida por trechos lineares, para melhor representar a função $f_X(x)$.

Como exemplo, apresenta-se o chamado método *squeeze* proposto por Marsaglia em 1972 (Schmeiser e Lal, 1980), para geração de variáveis Gama, com a seguinte função densidade de probabilidade:

$$f_X(x) = x^{\alpha-1} \exp(-x) / \Gamma(\alpha), \quad 0 \leq x < \infty \quad \text{e} \quad 1 < \alpha < \infty. \quad (\text{A.36})$$

O seguinte algoritmo pode ser aplicado:

- Inicializar: $x_3 = \alpha - 1$, $D = x_3^{1/2}$, $\lambda_L = 1$, $x_1 = x_2 = f_2 = 0$;
- Se $D < x_3$
Então inicializar: $x_2 = x_3 - D$, $\lambda_L = 1 - x_3 / x_2$, $x_1 = x_2 + 1 / \lambda_L$, $f_2 = f_X(x_2)$;
- Inicializar: $x_4 = x_3 + D$, $\lambda_R = 1 - x_3 / x_4$, $x_5 = x_4 + 1 / \lambda_R$, $f_4 = f_X(x_4)$,
 $p_1 = x_4 - x_2$, $p_2 = p_1 - f_2 / \lambda_L$, $p_3 = p_2 + f_4 / \lambda_R$;
- Gerar números uniformes u e v e fazer $u = up_3$;

- Se $u > p_1$
 - Então executar o próximo passo
 - Senão fazer $x = x_2 + u$, Se $x > x_3$ e $v \leq f_4 + (x_4 - x)(1 - f_4) / (x_4 - x_3)$
 - Então aceitar x .
 - Senão Se $x < x_3$ e $v \leq f_2 + (x - x_2)(1 - f_2) / (x_3 - x_2)$
 - Então aceitar x .
 - Senão Executar o último passo.
- Se $u > p_2$
 - Então executar o próximo passo
 - Senão fazer $u = (u - p_1) / (p_2 - p_1)$, $x = x_2 - (\ln u) / \lambda_L$, Se $x < 0$
 - Então voltar para o passo 4
 - Senão fazer $v = vf_2 u$. Se $v \leq f_2 (x - x_1) / (x_2 - x_1)$
 - Então aceitar x .
 - Senão Executar o último passo.
- Fazer $u = (u - p_2) / (p_3 - p_2)$, $x = x_4 - (\ln u) / \lambda_R$, $v = vf_4 u$, Se $v \leq f_4 (x_5 - x) / (x_5 - x_4)$
 - Então aceitar x .
- Se $\ln v \leq x_3 \ln(x / x_3) + x_3 - x$
 - Então aceitar x
 - Senão voltar para o passo 4.

O método de aceitação-rejeição também pode ser aplicado nos casos em que a função densidade de probabilidade depende de mais de uma variável aleatória. Como por exemplo, para gerar um vetor aleatório \mathbf{X} uniformemente distribuído na superfície de uma hipersfera com n dimensões e raio unitário. A superfície $S_n(a)$ de uma hipersfera com raio a é determinada pela expressão:

$$S_n(a) = \frac{2a^{n-1}\pi^{n/2}}{\Gamma(n/2)}. \quad (\text{A.37})$$

A função densidade de probabilidade conjunta do vetor aleatório \mathbf{X} é definida como o inverso da expressão $S_n(1)$:

$$f_{\mathbf{X}}(\mathbf{x}) = \frac{\Gamma(n/2)}{2\pi^{n/2}}, \quad x_1^2 + \dots + x_n^2 = 1. \quad (\text{A.38})$$

A função (A.38) pode ser demonstrada aplicando-se uma transformação polar esférica no vetor \mathbf{X} , fazendo-se o módulo do vetor igual a 1, e verificando-se que a integral calculada entre os limites de cada variável angular resulta igual a 1.

O método de aceitação-rejeição pode ser implementado considerando-se os seguintes passos:

- geram-se n números uniformes u_1, \dots, u_n ;
- calculam-se $y_i = 1 - 2u_i$, $i=1, \dots, n$, e $S^2 = y_1^2 + \dots + y_n^2$;
- se $S^2 < 1$, então aceita-se o vetor x , cujos componentes são definidos por $x_i = y_i / S$, $i=1, \dots, n$, senão retorna-se ao primeiro passo.

(v) Método da aproximação exata

O método da aproximação exata foi proposto por Marsaglia (1984). É baseado na teoria elementar de transformações de probabilidade. Para gerar uma variável aleatória X com função densidade de probabilidade $f_X(x)$, considera-se uma função $X=g(Y)$, sendo g uma função não decrescente facilmente calculada e Y uma variável aleatória facilmente gerada. A função densidade de Y obtém-se pela expressão: $h_Y(y) = f_X[g(y)]g'(y)$. Escolhe-se g de modo que h possa ser expressa como uma mistura: $h_Y(y) = pe_Y(y) + (1-p)r_Y(y)$, com $p \approx 1$. A função $e_Y(y)$ geralmente é igualada a uma função densidade conhecida, como uniforme, normal ou exponencial. A função $r_Y(y)$ é determinada pela expressão:

$$r_Y(y) = \{f_X[g(y)]g'(y) - pe_Y(y)\} / (1-p). \quad (\text{A.39})$$

O seguinte algoritmo pode ser empregado:

- Gerar um número uniforme u ;
- Se $u \leq p$
 Então $x = g(u/p)$.
 Senão gerar Y com função densidade $r_Y(y)$.
 adotar $x = g(y)$, sendo $e_Y(y) = u_Y(y)$ a função densidade uniforme.

Como exemplo, apresenta-se uma aplicação do método da aproximação exata, para geração de variáveis aleatórias normais. A distribuição normal padrão pode ser aproximada pela fórmula de Polya (Marsaglia, 1984). Pode-se empregar o seguinte algoritmo:

- Gerar um número uniforme u ;
- Se $u \leq 0.985$
 Então $x = \pm \{-1.553 \ln[1 - (u/0.985)^2]\}^{1/2}$.
 Senão, usar aceitação-rejeição para gerar Y com função densidade:
 $r_Y(y) = [h_Y(y) - 0.985] / 0.015$, onde
 $h_Y(y) = 1.239(1 - y^2)^{-0.2235} y / [-1.553 \ln(1 - y^2)]^{1/2}$
 adotar $x = \pm [-1.553 \ln(1 - y^2)]^{1/2}$.

Outros exemplos de aplicação do método da aproximação exata podem ser encontrados em Marsaglia (1984), para os modelos normal truncado e Gama; e em Ahrens e Dieter (1988), para os modelos exponencial, Cauchy e normal.

(vi) Método de geração de vetores aleatórios

Considera-se que $\mathbf{X} = (X_1, \dots, X_n)$ é um vetor aleatório com distribuição acumulada conjunta $F_{\mathbf{X}}(\mathbf{x})$. Quando as variáveis \mathbf{X} são independentes, a função de distribuição acumulada é igual ao produto de n funções $F_i(x_i) \equiv F_{X_i}(x_i)$. A geração de cada variável X_i pode ser realizada, independentemente umas das outras, usando-se os métodos descritos anteriormente.

Quando as variáveis \mathbf{X} são dependentes, deve-se procurar decompor $F_{\mathbf{X}}(\mathbf{x})$, como o produto de n funções de distribuição condicionadas acumuladas:

$$F_{\mathbf{X}}(\mathbf{X}) = F_1(X_1)F_2(X_2/X_1)\dots F_n(X_n/X_1, \dots, X_{n-1}). \quad (\text{A.40})$$

O seguinte algoritmo pode ser considerado (Rubinstein, 1981):

- Gerar n variáveis aleatórias uniformes U , independentes;
- Solucionar o sistema de equações:

$$\begin{aligned} F_1(x_1) &= u_1, \\ F_2(x_2/x_1) &= u_2, \\ &\dots\dots\dots \\ F_n(x_n/x_1, \dots, x_{n-1}) &= u_n. \end{aligned} \quad (\text{A.41})$$

Por exemplo, no caso do modelo normal bivariado:

$$F_{X_1, X_2}(x_1, x_2) = \frac{1}{2\pi(1-\rho^2)^{1/2}} \int_{-\infty}^{x_1} dx'_1 \int_{-\infty}^{x_2} \exp\left[-\frac{x_1'^2 - 2\rho x'_1 x'_2 + x_2'^2}{2(1-\rho^2)}\right] dx'_2, \quad (\text{A.42})$$

onde ρ é o coeficiente de correlação entre as variáveis aleatórias X_1 e X_2 .

A função $F_{X_1, X_2}(x_1, x_2)$ pode ser decomposta como (Abramowitz e Stegun, 1972):

$$F_{X_1, X_2}(x_1, x_2) = \left[\frac{1}{(2\pi)^{1/2}} \int_{-\infty}^{x_1} \exp\left(-\frac{z^2}{2}\right) dz \right] \left[\frac{1}{(2\pi)^{1/2}} \int_{-\infty}^{\frac{x_2 - \rho x_1}{(1-\rho^2)^{1/2}}} \exp\left[-\frac{z^2}{2}\right] dz \right], \quad (\text{A.43})$$

que pode ser interpretada como o produto de 2 funções de distribuição normal padronizada. Sendo Z_1 e Z_2 variáveis aleatórias normais padronizadas e independentes, resulta:

$$x_1 = z_1, \quad x_2 = \rho x_1 + (1 - \rho^2)^{1/2} z_2. \quad (\text{A.44})$$

Usando-se os mesmos argumentos para o caso de um modelo normal trivariado, resultam as seguintes expressões:

$$\begin{aligned} x_1 &= z_1, & x_2 &= \rho_{12} x_1 + (1 - \rho_{12}^2)^{1/2} z_2, \\ x_3 &= \frac{\rho_{13} - \rho_{12}\rho_{23}}{1 - \rho_{12}^2} x_1 + \frac{\rho_{23} - \rho_{13}\rho_{23}}{1 - \rho_{12}^2} x_2 + \left[\frac{1 - \rho_{12}^2 - \rho_{13}^2 - \rho_{23}^2 + 2\rho_{12}\rho_{13}\rho_{23}}{1 - \rho_{12}^2} \right]^{1/2} z_3, \end{aligned} \quad (\text{A.45})$$

sendo ρ_{12} , ρ_{13} e ρ_{23} , os coeficientes de correlação entre as variáveis aleatórias, X_1 e X_2 , X_1 e X_3 , X_2 e X_3 , respectivamente. Z_1 , Z_2 e Z_3 , são variáveis aleatórias normais padronizadas e independentes.

Quando não atinge-se o objetivo de gerar vetores de variáveis aleatórias usando-se os métodos descritos anteriormente, pode-se aplicar transformações nas variáveis originais, visando-se solucionar o problema com métodos conhecidos:

$$f_Y(Y) = f_X(X)/|J|, \quad (\text{A.46})$$

$$X = h(Y), \quad (\text{A.47})$$

sendo $f_X(X)$ e $f_Y(Y)$, funções densidade de probabilidade conjunta, e $|J|$ o determinante do Jacobiano de transformação.

Como exemplo, considera-se a distribuição normal bivariada independente (Koonin e Meredith, 1990):

$$f_{X_1, X_2}(x_1, x_2) = \frac{1}{2\pi} \exp[-(x_1^2 + x_2^2)/2]. \quad (\text{A.48})$$

Fazendo-se a transformação para um sistema de coordenadas polares:

$$R = (X_1^2 + X_2^2)^{1/2} \quad \text{e} \quad \Theta = \arctan (X_2 / X_1), \quad (\text{A.49})$$

aplicando-se a transformação (A.46), resulta:

$$f_{R,\Theta}(r, \theta) = \frac{r}{2\pi} \exp(-r^2 / 2), \quad (\text{A.50})$$

substituindo-se $T = R^2 / 2$, resulta:

$$f_{T,\Theta}(t, \theta) = \frac{1}{2\pi} \exp(-t). \quad (\text{A.51})$$

Em termos da função de distribuição acumulada:

$$F_{T,\Theta}(t, \theta) = \int_0^t \exp(-t') dt' \int_0^\theta \frac{d\theta'}{2\pi}, \quad (\text{A.52})$$

que pode ser interpretada como o produto de 2 funções de distribuição acumulada independentes, uma exponencial para a variável aleatória T , e a outra uniforme para a variável aleatória Θ , no intervalo $[0, 2\pi]$. Pode-se gerar as variáveis aleatórias X_1 e X_2 , usando-se as transformações:

$$x_1 = (2t)^{1/2} \cos \theta \quad \text{e} \quad x_2 = (2t)^{1/2} \sin \theta, \quad (\text{A.53})$$

substituindo-se $t = -\ln u$ e $\theta = 2\pi v$, onde u e v são números aleatórios uniformes, resulta:

$$x_1 = (-2 \ln u)^{1/2} \cos 2\pi v \quad \text{e} \quad x_2 = (-2 \ln u)^{1/2} \sin 2\pi v. \quad (\text{A.54})$$

Este método foi proposto por Box e Müller em 1958 (Hammersley e Handscomb, 1979), para geração de variáveis aleatórias normais. Press e outros (1992) apresentam uma versão deste gerador em que não necessita-se calcular as funções seno e cosseno. Considerando-se u' e v' números aleatórios uniformes no intervalo $[-1, 1]$, pode-se definir a seguinte relação:

$$u = u'^2 + v'^2, \quad \text{sendo } u < 1, \quad (\text{A.55})$$

$$u' = u^{1/2} \cos 2\pi v \quad \text{e} \quad v' = u^{1/2} \sin 2\pi v. \quad (\text{A.56})$$

Pode-se demonstrar que:

$$f_{U,V}(u,v) = \pi f_{U',V'}(u',v') = \pi/4, \quad \text{e} \quad (\text{A.57})$$

$$f_{U,V}(u,v/u < 1) = f_{U,V}(u,v) / P[U < 1] = 1. \quad (\text{A.58})$$

De forma que as seguintes expressões são válidas:

$$x_1 = \left(-\frac{2}{u} \ln u\right)^{1/2} u' \quad \text{e} \quad x_2 = \left(-\frac{2}{u} \ln u\right)^{1/2} v', \quad \text{com} \quad u = u'^2 + v'^2 < 1. \quad (\text{A.59})$$

No Apêndice B apresenta-se este gerador com o nome de *norbm*.

A função de distribuição conjunta de n variáveis aleatórias normais, independentes, com média 0 e variância unitária, é definida pela expressão:

$$f_Z(z) = \frac{1}{(2\pi)^{n/2}} \exp\left[-\frac{1}{2}(z_1^2 + \dots + z_n^2)\right]. \quad (\text{A.60})$$

A função (A.60) apresenta como propriedade que a densidade é constante sobre as superfícies de hipersferas com a seguinte forma:

$$z_1^2 + \dots + z_n^2 = r^2. \quad (\text{A.61})$$

Usando-se a função de distribuição definida em (A.60) é possível derivar um método por meio da transformação de variáveis para gerar vetores aleatórios distribuídos aleatoriamente na superfície de hipersferas com raio unitário (Alagar, 1976). Aplicando-se uma transformação polar (Kendall, 1961), em (A.60), resulta:

$$f_{R,\Theta}(r, \theta) = \frac{1}{(2\pi)^{n/2}} \exp\left(-\frac{1}{2}r^2\right) r^{n-1} \prod_{i=2}^{n-1} \sin^{i-1} \theta_i. \quad (\text{A.62})$$

Obteve-se (A.62) usando-se a seguinte transformação polar esférica para a variável Z :

$$z_i = r \cos \theta_{i-1} \prod_{j=i}^n \sin \theta_j, \quad i=1, \dots, n, \quad (\text{A.63})$$

sendo: $\cos \theta_0 = \sin \theta_n = 1$, $0 \leq \theta_1 < 2\pi$, e $0 \leq \theta_i \leq \pi$ para $i=2, \dots, n-1$.

Aplicando-se a transformação (A.63) na função (A.38) e fazendo-se $r=1$, obtêm-se:

$$f_{\Theta}(\boldsymbol{\theta}) = \frac{\Gamma(n/2)}{2\pi^{n/2}} \prod_{i=2}^{n-1} \sin^{i-1} \theta_i. \quad (\text{A.64})$$

Integrando-se a função (A.62) em relação a variável r , desde 0 até $+\infty$, verifica-se que o resultado obtido é exatamente igual a expressão (A.64), que representa a função de distribuição de vetores aleatórios sobre a superfície de hipersferas com raio unitário e com n dimensões.

Gerando-se n variáveis aleatórias normais \mathbf{Z} com média 0 e variância unitária, o vetor:

$$\mathbf{X} = \mathbf{Z} / r, \quad (\text{A.65})$$

é uniformemente distribuído sobre a superfície de uma hipersfera com dimensão n e raio unitário.

(vii) Método de amostragem de Gibbs

Quando ocorrem dificuldades na decomposição da função de distribuição de probabilidades conjunta na forma de (A.40) pode-se usar o método de amostragem de Gibbs (Ross, 1996). Entretanto, para aplicar este método deve ser possível determinar para cada variável X_i , a função de distribuição condicionada $F_{X_i/C}(X_i/C)$, sendo o evento C definido por:

$$(C: X_1 = x_1, \dots, X_{i-1} = x_{i-1}, X_{i+1} = x_{i+1}, \dots, X_n = x_n), \quad \text{para } i=1, \dots, n. \quad (\text{A.66})$$

O processo de amostragem de Gibbs pode ser aplicado por meio do seguinte algoritmo:

- Obter um vetor \mathbf{x}^0 tal que, $f_{\mathbf{X}}(\mathbf{x}^0) > 0$.
- Gerar uma variável aleatória X_1^1 usando-se a distribuição condicionada $F_{X_1/C}(X_1/C)$, com o evento C definido por: $(C: X_2 = x_2^0, \dots, X_n = x_n^0)$.
- Gerar as variáveis aleatórias X_i^1 , $i=2, \dots, n$, usando-se as distribuições condicionadas $F_{X_i/C_i}(X_i/C_i)$, com os eventos C_i definido por: $(C_i: X_1 = x_1^1, \dots, X_{i-1} = x_{i-1}^1, X_{i+1} = x_{i+1}^0, \dots, X_n = x_n^0)$.
- Quando completa-se o passo anterior, encontra-se determinado o vetor \mathbf{x}^1 . Para obter um vetor \mathbf{x}^2 , retorna-se ao segundo passo do algoritmo substituindo-se \mathbf{x}^0 por \mathbf{x}^1 , e assim sucessivamente.

(viii) Outros métodos de geração de variáveis aleatórias

Para alguns modelos podem ser definidos geradores usando-se propriedades particulares da função de distribuição de probabilidades. Como por exemplo, para a distribuição gama definida em (A.36).

Uma das mais importantes propriedades da distribuição gama é a propriedade reprodutiva, que pode ser usada sucessivamente para geração de variáveis aleatórias. Se X_i , $i=1, \dots, n$, é uma sequência de variáveis independentes com parâmetros α_i , respectivamente. Então $X = X_1 + \dots + X_n$ é distribuída segundo um modelo gama com parâmetro $\alpha = \alpha_1 + \dots + \alpha_n$. Quando α é igual a um número inteiro m , uma variável gama com parâmetro m pode ser obtida somando-se m variáveis aleatórias exponenciais independentes:

$$x = -\sum_{i=1}^m \ln u_i. \quad (\text{A.67})$$

Quando $\alpha=m+1/2$ variáveis gama podem ser geradas exatamente adicionando-se a metade do quadrado de uma variável aleatória normal padrão na expressão (A.67):

$$X = -\sum_{i=1}^m \ln U_i + \frac{Z^2}{2}. \quad (\text{A.68})$$

Quando $m=1$ na expressão (A.68), obtêm-se uma expressão importante na geração de variáveis aleatórias que representam a energia de translação de partículas que constituem um gás em equilíbrio.

A.5. Algoritmo de Metropolis

Para simular exatamente um sistema físico complexo como um gás ou o conjunto de íons paramagnéticos em interação necessita-se calcular o movimento de aproximadamente 10^{23} partículas. Para cada uma destas partículas deve-se considerar um determinado número de estados (níveis de energia, posições, orientações do momento magnético, etc.), resultando num número de configurações do sistema muito grande. O método de Monte Carlo permite simular adequadamente estes sistemas através de amostras sem a necessidade de reproduzir todas as configurações do sistema.

Quando a probabilidade da geração de uma dada configuração é considerada como a mesma para todas as configurações do espaço de fase o método é chamado de método amostral simples. Esta forma de cálculo pode demandar muito tempo computacional e ser muito ineficiente porque muitas das configurações geradas podem apresentar um peso inexpressivo no cálculo que esta sendo determinado. Este problema pode ser superado implementando-se o algoritmo de Metropolis (Metropolis e outros, 1953), usado para produzir variáveis aleatórias com uma determinada distribuição de probabilidades com forma arbitrária.

Formula-se o algoritmo de Metropolis, supondo-se que pretende-se gerar um conjunto de pontos num espaço de variáveis X distribuídas com função densidade de probabilidade $f_X(X)$. Com o algoritmo de Metropolis gera-se uma seqüência de pontos, X_0, X_1, \dots , representando um caminho aleatório movendo-se através do espaço X . As regras pelas quais o caminho aleatório é realizado no espaço configurado são as seguinte:

- Considera-se que o caminho aleatório encontra-se no ponto X_n .
- Para gerar o ponto X_{n+1} aplica-se um processo iterativo. O novo ponto pode ser escolhido de alguma forma conveniente, como por exemplo, aleatoriamente dentro de um cubo multidimensional com lado de pequena dimensão δ , em torno do ponto X_n .
- Sorteando-se um possível ponto X_t , esta solução é aceita ou rejeitada considerando-se a razão:

$$r = \frac{f_X(x_t)}{f_X(x_n)}. \quad (\text{A.69})$$

- Se $r > 1$, então o ponto X_t é aceito ($X_{n+1} = X_t$), enquanto que se $r < 1$, o ponto X_t é aceito com probabilidade r . Este procedimento é realizado comparando-se r com um número u uniformemente distribuído no intervalo $[0,1]$, aceitando-se X_t , se $u < r$. Quando o ponto X_t não é aceito o caminho aleatório permanece no ponto X_n ($X_{n+1} = X_n$).
- Gera-se o ponto X_{n+2} usando-se o mesmo procedimento.

O valor de δ deve ser escolhido de forma que 1/3 a 1/2 das configurações geradas sejam aceitas, caso contrário o método torna-se pouco eficiente (Koonin e Meredith, 1990). Se houver uma grande quantidade de configurações rejeitadas significa que o valor de δ é muito grande; caso contrário se δ é muito pequeno, há muitas configurações aceitas mas a região explorada pelo método é pequena. A melhor escolha para o ponto inicial X_0 encontra-se onde a distribuição de probabilidades corresponda a um máximo.

Apêndice B

Listagem dos Algoritmos Desenvolvidos em Fortran para Geração de Variáveis Aleatórias

Neste Apêndice apresentam-se em forma de funções para serem processadas em Fortran (Lahey Computer Systems, 1998), os algoritmos descritos no Apêndice A que são usados para geração de variáveis aleatórias. Apresenta-se também uma função para determinação do logaritmo da função Gama.

Função *lahey*

```
c
c
c-----
c      Geração de números pseudo-aleatórios
c      MC[13967501,0,2**31-1;524287] - Gerador do Lahey/Fujitsu Fortran 95
c
c      REAL*4 function lahey()
c      REAL*4      x
c      INTEGER*4    s/524287/
c      LOGICAL*4    t/.true./
c
c      if( t ) then
c          t = .false.
c          call random_seed(put=s)
c      end if
c
c      call random_number(x)
c      lahey = x
c      return
c      end
```

Função *rkmath*

```
c
c
c-----
c      Geração de números pseudo-aleatórios
c      MC[5**15,7261067085,2**35;2**31-1] (Knuth, 1969)
c      Versão: Eloy Kaviski
c
c      real*4 function rkmath()
c
c      Integer*8    c,k/452807053/,x/0/
c      integer*4    b
c      integer*2    y(5)/255,255,255,127,0/,w(5)/77,23,203,176,1/,
c      -            d(4)/0,0,0,16928/
c      integer*1    a(8),h(2,5),g(8),i
c      real*8       m
c
c      m = 2**35, w = 7261067085
c
c      equivalence  (c,a(1)),(b,a(2)),(y(1),h(1,1)),(m,d(1)),(x,g(1))
```



```

c
  b = 0
  do i = 1, 5
    c      = b + w(i) + k*y(i)
    h(1,i) = a(1)
    g(i)   = a(1)
  END do
c
  g(5)     = IAND(g(5),7)
  h(1,5)   = g(5)
  rkmath = x/m
  return
end

```

Função *rcdcl1*

```

c
c
c-----
c      Geração de números pseudo-aleatórios - CDC-6500/6600
c      MC[31623,0,2**48;3203431780337] (Phillips, Ravindran e
c      Solberg, 1976)
c      Versão: Eloy Kaviski
c      Versão: I*4 - Divisão alternativa (Kaviski, 1997)
c
c      real*4 function rcdcl1()
c
c      Integer*4      c,k
c      integer*2      y(6),d(4),f(4)
c      integer*1      a(4),h(2,6),g(8),i
c      real*8          x,z
c
c      z = 2**4
c
c      equivalence    (c,a(1)),(y(1),h(1,1)),(z,d(1)),(x,g(1)),(x,f(1))
c      data            k/31623/,y/241,207,105,219,233,2/,d/0,0,0,16432/
c
c      c = 0
c      do i = 1, 6
c        c      = c + k*y(i)
c        h(1,i) = a(1)
c        g(i)   = a(1)
c        a(1)   = a(2)
c        a(2)   = a(3)
c        a(3)   = 0
c      END do
c
c      f(4)     = d(4)
c      rcdcl1 = x - z
c      return
c      end

```

Função *rcdcl2*

```

c
c
c-----
c      Geração de números pseudo-aleatórios - CDC-6500/6600
c      MC[31623,0,2**48;3203431780337] (Phillips, Ravindran e
c      Solberg, 1976)
c      Versão: Eloy Kaviski
c      Versão: I*8 - Divisão alternativa (Kaviski, 1997)
c

```

```

REAL*4 function rcdcl2()
c
c      INTEGER*8      y/3203431780337/
c      INTEGER*8      n
c      INTEGER*4      k/31623/
c      INTEGER*2      a(4),b(4),d(4)/0,0,0,16432/
c      REAL*8         x,z
c      equivalence    (y,a(1)),(z,d(1)),(n,x),(x,b(1))
c
c      Geração
c
c      y      = k*y
c      a(4)   = 0
c
c      Divisão por 2**48
c
c      n      = y
c      b(4)   = d(4)
c      rcdcl2 = x - z
c      return
c      end

```

Função *rcdcl3*

```

c
c
c-----
c      Geração de números pseudo-aleatórios - CDC-6500/6600
c      MC[31623,0,2**48;3203431780337] (Phillips, Ravindran e
c      Solberg, 1976)
c      Versão: Eloy Kaviski
c      Versão: I*8 - Divisão convencional
c
c      REAL*4 function rcdcl3()
c
c      INTEGER*8      y/3203431780337/
c      REAL*8         m
c      INTEGER*4      k/31623/
c      INTEGER*2      a(4),d(4)/0,0,0,17136/
c
c      m = 2**48
c
c      equivalence    (y,a(1)),(m,d(1))
c
c      Geração
c
c      y      = k*y
c      a(4)   = 0
c
c      Divisão por 2**48
c
c      rcdcl3 = y/m
c      return
c      end

```

Função *rcdcl4*

```

c
c
c-----
c      Geração de números pseudo-aleatórios - CDC-6500/6600
c      MC[31623,0,2**48;3203431780337] (Phillips, Ravindran e
c      Solberg, 1976)
c      Versão: Eloy Kaviski
c      Versão: I*4 - Divisão alternativa (Kaviski, 1997)
c
c      real*4 function rcdcl4()

```

```

c      Integer*4      c,k/31623/
c      integer*2      d(4)/0,0,0,16432/,f(4)/0,0,0,16432/,b,e
c      integer*1      a(4),h(2,6),g(8),i
c      real*8         x,z
c      INTEGER*2      y(6)/241,207,105,219,233,002/
c
c      z = 2**4 = 16
c
c      equivalence    (c,a(1)),(b,a(2)),(y(1),h(1,1)),(z,d(1)),(x,g(1)),
-                    (x,f(1))
c
c      b = 0
c      do i = 1, 6
c          c          = b + k*y(i)
c          h(1,i) = a(1)
c          g(i)   = a(1)
c      END do
c
c      rcdcl4 = x - z
c      return
c      end

```

Função *rsiem1*

```

c
c
c -----
c      Geração de números pseudo-aleatórios - Siemens 7760
c      MC[11133510565745309,0,2**56;3203431780337] (Ahrens e Dieter,1988)
c      Versão: Eloy Kaviski
c
c      REAL*4 function rsiem1()
c
c      y = 3203431780337
c      m = 2**56
c
c      INTEGER*2      y(7)/241,207,105,219,233,002,000/
c      INTEGER*8      k/11133510565745309/,c,d,e
c      INTEGER*1      i,a(9),h(2,7),g(8)
c      REAL*8         m
c      INTEGER*2      b(4)/0,0,0,17264/
c      INTEGER*8      x/0/
c
c      equivalence    (c,a(1)),(d,a(2)),(m,b(1)),(x,g(1)),(y(1),h(1,1))
c
c                      Geração
c
c      d      = 0
c
c      do i = 1, 7
c          c          = d + k*y(i)
c          h(1,i) = a(1)
c          g(i)   = a(1)
c      end do
c
c                      Divisão por 2**56
c      rsiem1 = x/m
c
c      return
c      end

```

Função *rcrayl*

```

c
c
c-----
c      Geração de números pseudo-aleatórios - CRAY-X-MP
c      MC[44485709377909,0,2**48;3203431780337] (Anderson, 1990)
c      Versão: Eloy Kaviski
c      Versão: Divisão alternativa (Kaviski, 1997)
c
c      real*4 function rcrayl()
c
c      Integer*8      c,b,e,k/z"2875a2e7b175"/
c      integer*2      d(4)/0,0,0,16432/,f(4)/0,0,0,16432/
c      integer*1      a(9),h(2,6),g(6),i
c      real*8         x,z
c      INTEGER*2      y(6)/241,207,105,219,233,002/
c
c      z = 2**4 = 16
c
c      equivalence    (c,a(1)),(b,a(2)),(y(1),h(1,1)),
-                    (z,d(1)),(x,g(1)),(x,f(1))
c
c
c      b      = 0
c      do i = 1, 6
c          c      = b + k*y(i)
c          h(1,i) = a(1)
c          g(i)   = a(1)
c          END do
c
c      rcrayl = x - z
c      return
c      end

```

Função *rcdcx1*

```

c
c
c-----
c      Geração de números pseudo-aleatórios - CDC-6500/6600
c      MC[31623,2178281829,2**48;3203431780337] (Phillips, Ravindran e
c      Solberg, 1976)
c      Versão: Eloy Kaviski
c      Versão: I*4 - Divisão alternativa (Kaviski, 1997)
c
c      real*4 function rcdcxl()
c
c      Integer*4      c,k
c      integer*2      y(6),w(6),d(4),f(4)
c      integer*1      a(4),h(2,6),g(8),i
c      real*8         x,z
c
c      z = 2**4, w = 2178281829
c
c      equivalence    (c,a(1)),(y(1),h(1,1)),(z,d(1)),(x,g(1)),(x,f(1))
c      data           k/31623/,y/241,207,105,219,233,2/,d/0,0,0,16432/,
-                    w/101,241,213,129,0,0/
c
c      c = 0
c      do i = 1, 6
c          c      = c + w(i) + k*y(i)
c          h(1,i) = a(1)
c          g(i)   = a(1)
c          a(1)   = a(2)

```

```

        a(2)  = a(3)
        a(3)  = 0
    END do
c
    f(4)  = d(4)
    rcdcx1 = x - z
    return
end

```

Função *rcdcx2*

```

c
c
c-----
c    Geração de números pseudo-aleatórios - CDC-6500/6600
c    MC[31623,2178281829,2**48;3203431780337] (Phillips, Ravindran e
c    Solberg, 1976)
c    Versão: Eloy Kaviski
c    Versão: I*8 - Divisão alternativa (Kaviski, 1997)
c
c    REAL*4 function rcdcx2()
c
c    INTEGER*8      y/3203431780337/
c    INTEGER*8      w/2178281829/
c    INTEGER*8      n
c    INTEGER*4      k/31623/
c    INTEGER*2      a(4),b(4),d(4)/0,0,0,16432/
c    REAL*8         x,z
c    equivalence    (y,a(1)),(z,d(1)),(n,x),(x,b(1))
c
c                                Geração
c
c    y      = k*y + w
c    a(4)   = 0
c
c                                Divisão por 2**48
c
c    n      = y
c    b(4)   = d(4)
c    rcdcx2 = x - z
c    return
c    end

```

Função *rcdcx3*

```

c
c
c-----
c    Geração de números pseudo-aleatórios - CDC-6500/6600
c    MC[31623,2178281829,2**48;3203431780337] (Phillips, Ravindran e
c    Solberg, 1976)
c    Versão: Eloy Kaviski
c    Versão: I*8 - Divisão convencional
c
c    REAL*4 function rcdcx3()
c
c    INTEGER*8      y/3203431780337/
c    INTEGER*8      w/2178281829/
c    REAL*8         m
c    INTEGER*4      k/31623/
c    INTEGER*2      a(4),d(4)/0,0,0,17136/
c
c    m = 2**48
c
c    equivalence    (y,a(1)),(m,d(1))

```

```

c
c          Geração
c      y      = k*y + w
c      a(4)   = 0
c
c          Divisão por 2**48
c      rcdcx3 = y/m
c      return
c      end

```

Função *rlgm1*

```

c
c
c-----
c      Geração de números pseudo-aleatórios - IBM-370
c      MC[16807,0,2**31-1;524287] (Lewis, Goodman e Miller, 1969)
c      Versão: Park e Miller (1988)
c
c      REAL*4 function rlgm1()
c
c      INTEGER*4      k/16807/,m/2147483647/,
-      q/127773/,r/2836/,y/524287/,l
c      INTEGER*2      h
c      REAL*4          mr/2147483647.0/
c
c      h = y/q
c      l = MOD(y,q)
c
c      y = k*l - r*h
c      if (y .le. 0) y = y + m
c
c      rlgm1 = y/mr
c      return
c      end

```

Função *rlgm2*

```

c
c
c-----
c      Geração de números pseudo-aleatórios - IBM-370
c      MC[16807,0,2**31-1;524287] (Lewis, Goodman e Miller, 1969)
c      Versão: IMSL (1978) - Nome original: ggubfs
c
c      REAL*4 function rlgm2()
c
c      REAL*8          mr/2147483647.0/
c      integer*8        m/2147483647/,k/16807/
c      INTEGER*4        y/524287/
c
c      y = mod(k*y,m)
c
c      rlgm2 = y/mr
c      return
c      end

```

Função *randu1*

```

c
c
c-----

```

```

c      Geração de números pseudo-aleatórios - IBM-370
c      MC[65539,0,2**31;524287] (IBM, 1972)
c      Versão: IBM (1972) - Nome original: randu
c
c      REAL*4 function randu1()
c
c      INTEGER*4      y/524287/,m/2147483647/
c      REAL*8         mr/2147483647.0/
c
c      y = 65539*y
c      if (y .lt. 0) y = (y + m) + 1
c
c      randu1 = y/mr
c      return
c      end

```

Função *randu2*

```

c
c
c -----
c      Geração de números pseudo-aleatórios - IBM-370
c      MC[65539,0,2**31;524287] (IBM, 1972)
c      Versão: Eloy Kaviski
c
c      REAL*4 function randu2()
c
c      INTEGER*8      k/65539/,z
c      INTEGER*4      y/524287/
c      INTEGER*1      a(4)
c      REAL*8         mr/2147483648.0/
c
c      equivalence    (z,y),(y,a(1))
c
c      z      = k*y
c      a(4) = IAND(a(4),127)
c
c      randu2 = y/mr
c      return
c      end

```

Função *rdesrg*

```

c
c
c -----
c      Geração de números pseudo-aleatórios
c      SR[15,17,32;524287] (Anderson, 1990)
c      Versão: Eloy Kaviski
c      Versão: Divisão alternativa (kaviski, 1997)
c
c      REAL*4 function rdesrg()
c
c      INTEGER*4      a(2),t,y/524287/,d(2)/0,1093664768/
c      INTEGER*1      i/15/,j/-17/
c      REAL*8         x,z
c
c      z = 2**20
c
c      equivalence    (z,d(1)),(x,a(1))
c
c      t = IEOR(y,ISHFT(y,i))
c      y = IEOR(t,ISHFT(t,j))

```

```

c
      a(1) = y
      a(2) = d(2)
c
      rdesrg = x - z
      end

```

Função *ranmpb*

```

c
c
c-----
c      Geração de números pseudo-aleatórios
c      LF[55,31,1e9,-;ma(1:55)] (Knuth, 1969)
c      Versão: Press e outros (1992) - Nome: ran3
c      Adotado para uso em DSMC, por Bird (1994), com o nome: rf
c
      real*4 function ranmpb()
c
      integer*4      mbig/1000000000/,mseed/161803398/,mz/0/,
-      mj,mk
      real*4          fac/1.0e-9/
      integer*1       iff/0/,i,ii,k
c
      integer*4       ma(55),inext,inextp
c
      if (iff .eq. 0) then
c
          iff      = 1
          mj      = mod(mseed,mbig)
          ma(55) = mj
          mk      = 1
c
          do 50 i = 1, 54
              ii      = mod(21*i,55)
              ma(ii)= mk
              mk      = mj - mk
c
              if (mk .lt. mz) mk = mk + mbig
              mj = ma(ii)
50          continue
c
          do 100 k = 1, 4
              do 60 i = 1, 55
                  ma(i) = ma(i) - ma(1+mod(i+30,55))
                  if (ma(i) .lt. mz) ma(i) = ma(i) + mbig
60                  continue
100             continue
c
              inext  = 0
              inextp = 31
              end if
c
200          inext = inext + 1
              if (inext .eq. 56) inext = 1
c
              inextp = inextp + 1
              if (inextp .eq. 56) inextp = 1
c
              mj = ma(inext) - ma(inextp)
              if (mj .lt. mz) mj = mj + mbig
c
              ma(inext) = mj
              ranmpb    = mj*fac

```



```

      if (ranmpb .gt. 1.e-8 .and. ranmpb .lt. 0.99999999) return
      go to 200
c
      end

```

Função *rcomb*

```

c
c
c-----
c      Geração de números pseudo-aleatórios
c      {MC[1364,0,1500419;1]+MC[1528,0,1400159;3]} mod 1 (Sharipov, 2002)
c      Versão: Eloy Kaviski
c
c      REAL*8 function rcomb()
c
c      INTEGER*4      x/1/,y/3/
c
c      x = MOD(x*1364,1500419)
c      y = MOD(y*1528,1400159)
c
c      rcomb = 0.6664804964479922d-6*x + 0.7142046010488808d-6*y
c      if (rcomb .ge. 1.0d0) then
c         rcomb = rcomb - 1.0d0
c      end if
c
c      return
c      end

```

Sub-rotina *rluxin*

```

c
c
c-----
c      Inicializador do gerador RANLUX (LUXury RANdom numbers)
c      Lüscher (1994), James (1994), Shchur e Butera (1998)
c      Versão: Eloy Kaviski
c
c      subroutine rluxin(ip,x0,c0)
c
c      INTEGER*4      ip,x0,c0
c
c      REAL*8         mr/2147483647.0/,y
c      integer*8       m/2147483647/,k/16807/
c      INTEGER*2       pp(0:4)/24,48,97,223,389/,l
c
c      COMMON          /rluxpa/br,b,x,r,s,p,i,j,n,c
c      INTEGER*2       r,s,p,i,j,n,c
c      INTEGER*4       b,x(0:100)
c      REAL*8         br
c
c      b  = 2**24
c      br = 1.0e0/b
c      r  = 24
c      s  = 10
c
c      i = r - 1
c      j = r - s - 1
c      n = 0
c      c = c0
c
c      if (ip .ge. r) then
c         p = ip

```

```

      else
        if (ip .lt. 0) ip = 0
        if (ip .gt. 4) ip = 4
        p = pp(ip)
      end if
c
      if (x0 .le. 0) then
        x(0) = 524287
      else
        x(0) = x0
      end if
c
      do l = 1, r-1
        x(l) = mod(k*x(l-1),m)
      end do
c
      do l = 0, r-1
        y      = x(l)/mr
        x(l) = y*b
      end do
c
      return
    end

```

Função *ranlux*

```

c
c
c-----
c      Gerador RANLUX (LUXury RANdom numbers)
c      Lüscher (1994), James (1994), Shchur e Butera (1998)
c      Versão: Eloy Kaviski
c
c      REAL*8 function ranlux()
c
c      COMMON      /rluxpa/br,b,x,r,s,p,i,j,n,c
c      INTEGER*2    r,s,p,i,j,n,c
c      INTEGER*4    b,x(0:100)
c      REAL*8       br
c
c      do WHILE (n .le. p)
c
c        if (i .lt. r-1) then
c          i = i + 1
c        else
c          i = 0
c        end if
c
c        if (j .lt. r-1) then
c          j = j + 1
c        else
c          j = 0
c        end if
c
c        n      = n + 1
c        x(i) = x(j) - x(i) - c
c
c        if (x(i) .lt. 0) then
c          x(i) = x(i) + b
c          c      = 1
c        else
c          c = 0
c        end if
c

```

```

        if( n .gt. p ) n = 1
c
        if( n .le. r ) then
            ranlux= x(i)*br
            return
            end if
c
        end do
c
    return
end

```

Função *norbm*

```

c
c
c-----
c    Geração de números normais com média 0 e variância 1
c    Método de Box e Müller
c    Versão: sem cálculo de senos e cossenos (Press e outros, 1992)
c
c    real*8 function norbm()
c
c    real*8      v1/0.0/,v2/0.0/,f/0.0/,r,ranmul
c    logical*1  t/.true./
c
c    if (t) then
c
c10      v1 = 2.0*ranmpb() - 1.0
c        v2 = 2.0*ranmpb() - 1.0
c        r  = v1*v1 + v2*v2
c        if (r .gt. 1.0) go to 10
c
c        f = sqrt(-2.0*log(r)/r)
c
c        norbm = v1*f
c        t     = .false.
c
c    else
c        norbm = v2*f
c        t     = .true.
c    endif
c
c    return
end

```

Função *poisson*

```

c
c
c-----
c    Geração de variáveis aleatórias Poisson com parâmetro lambda
c
c    INTEGER*4 function poisson(lambda)
c
c    REAL*8      lambda,a,c,f
c    REAL*4      ranmpb
c    INTEGER*4    x
c
c    c = ranmpb()*dexp(lambda)
c    x = 0
c    a = 1.0d0
c    f = a

```

```

c      do WHILE (f .LT. c)
c          x = x + 1
c          a = a*lambda/x
c          f = f + a
c      end do
c
c      poisson = x
c
c      return
c      end

```

Função *lngama*

```

c
c
c-----
c      Logaritmo da Função Gama de xx (Press e outros, 1992)
c
c      real*4 function lngama(xx)
c
c          real*4  xx
c          real*8  x,tmp,ser,stp
c          data    stp/2.50662827465/
c
c          x      = xx - 1.0
c          tmp     = x + 5.5
c          tmp     = (x + 0.5)*log(tmp) - tmp
c          ser     = 1.0 + 76.18009173/(x+1.0) - 86.50532033/(x+2.0) +
-              24.01409822/(x+3.0) - 1.231739516/(x+4.0) +
-              0.120858003e-2/(x+5.0) - 0.536382e-5/(x+6.0)
c          lngama = tmp + log(stp*ser)
c          return
c          end

```

Apêndice C

Reflexão Especular de Moléculas Lineares e Esféricas em Superfícies Sólidas

C.1. Introdução

A reflexão especular é resultante de um evento de colisão perfeitamente elástica que ocorre entre uma molécula e a superfície de um corpo sólido. Uma colisão é elástica quando não excita modos internos dos movimentos moleculares. Neste tipo de colisão a energia de translação se conserva.

A análise apresentada neste apêndice é realizada considerando-se uma molécula com centro de massa localizado numa posição \mathbf{x}_0 , com velocidade peculiar translacional constante \mathbf{C} e quantidade de movimento angular molecular \mathbf{J}_t (com módulo constante e direção que pode variar com o tempo t) que colide com uma superfície sólida. Na análise da reflexão especular descrita neste apêndice, considera-se a hipótese de que no instante em que ocorre o contato da molécula com a superfície, parte do movimento de rotação pode ser transformado em movimento de translação através de rolamento, acontecendo em seguida a reflexão da molécula. Para simplificar os cálculos as moléculas lineares são representadas por discos.

A molécula que colide com uma superfície é caracterizada pelos seguintes elementos: massa m ; diâmetro d ; e momento de inércia I . A molécula encontra-se na posição $\mathbf{x}_0 = (x_{01}, x_{02}, x_{03})$ num referencial definido por um sistema de coordenadas caracterizado por uma base de vetores unitários adimensionais e mutuamente ortogonais $\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2$ e \mathbf{e}_3 ; velocidade peculiar translacional constante $\mathbf{C} = (C_1, C_2, C_3)$ e quantidade de movimento angular molecular $\mathbf{J}_t = (\sqrt{2E_R I}, \theta_t, \phi_t)$, definidos em relação a um sistema de coordenadas localizado no centro de massa da molécula (com base de vetores unitários $\mathbf{e}'_1, \mathbf{e}'_2$ e \mathbf{e}'_3) e paralelo ao sistema de coordenadas do referencial em que define-se o vetor \mathbf{x}_0 . O vetor \mathbf{J}_t é definido através de coordenadas esféricas, com módulo constante determinado em função da energia interna de rotação E_R e momento de inércia I , o ângulo polar θ_t é medido em relação ao eixo polar \mathbf{e}'_3 e o ângulo azimutal ϕ_t em relação ao plano polar com bordos em \mathbf{e}'_1 e \mathbf{e}'_3 . Nos cálculos apresentados é usado o vetor $\mathbf{j}_t = (1, \theta_t, \phi_t)$, com módulo unitário e com a mesma direção de \mathbf{J}_t ($\mathbf{j}_t = \mathbf{J}_t / J_t$). Em coordenadas cartesianas retangulares o vetor \mathbf{j}_t é representado por: $\mathbf{j}_t = (\sin\theta_t \cos\phi_t, \sin\theta_t \sin\phi_t, \cos\theta_t)$.

Neste apêndice são apresentados os procedimentos que devem ser considerados para determinação da reflexão especular de moléculas lineares e esféricas que podem ocorrer em superfícies planas e cilíndricas. Especificamente são abordados os seguintes assuntos: (a) cálculo do ponto de colisão de

uma molécula com uma superfície plana; (b) determinação da direção especular de reemissão e dos componentes dos vetores velocidade de translação e quantidade de movimento angular que são reemitidos especularmente; (c) considerações sobre a existência de variação temporal da quantidade de movimento angular molecular; (d) redefinição dos componentes dos vetores velocidade de translação e quantidade de movimento angular molecular após a ocorrência de colisões com superfícies; e (e) análise da colisão de moléculas com superfícies cilíndricas.

Figura C.1. Diagrama esquemático da colisão de uma molécula linear com o plano S .

Figura C.2. Diagrama esquemático da colisão de uma molécula esférica com o plano S .

C.2. Ponto de Colisão de uma Molécula com uma Superfície Plana

O plano S em que ocorre a colisão é definido por sua equação vetorial paramétrica (Barsotti, 1968):

$$\mathbf{y} = \alpha \mathbf{a} + \beta \mathbf{b} + \mathbf{u}, \quad (\text{C.1})$$

sendo $\mathbf{a} = (a_1, a_2, a_3)$ e $\mathbf{b} = (b_1, b_2, b_3)$ vetores não paralelos, $\mathbf{y} = (y_1, y_2, y_3)$ e $\mathbf{u} = (u_1, u_2, u_3)$ são vetores que pertencem ao plano S , e ***Erro! Indicador não definido.*** e ***Erro! Indicador não definido.*** são escalares. As equações paramétricas do plano S são determinadas através da solução da equação:

$$\begin{vmatrix} y_1 - u_1 & y_2 - u_2 & y_3 - u_3 \\ a_1 & a_2 & a_3 \\ b_1 & b_2 & b_3 \end{vmatrix} = 0. \quad (\text{C.2})$$

Pretende-se determinar um vetor \mathbf{z}_t que encontra-se num mesmo instante de tempo t no plano S e no contorno da molécula. No caso de moléculas lineares este ponto está localizado num círculo (figura C.1) e numa esfera quando a molécula é esférica (figura C.2). Nos cálculos apresentados neste item considera-se que o vetor \mathbf{J}_t é constante, com os ângulos θ_t e ϕ_t independentes do tempo t .

Inicialmente verifica-se a possibilidade da ocorrência de colisão solucionando-se o seguinte sistema de equações lineares (representa a intersecção da trajetória do centro de massa da molécula com o plano S):

$$\mathbf{x}_0 + t\mathbf{C} = \alpha\mathbf{a} + \beta\mathbf{b} + \mathbf{u}, \quad (\text{C.3})$$

sendo t o instante de tempo em que a trajetória do centro de massa da molécula intercepta o plano S .

Substituindo-se os componentes de cada um dos vetores que aparecem em (C.3), pode-se determinar t pela regra de Cramer:

$$t = \frac{\begin{vmatrix} u_1 - x_{01} & -a_1 & -b_1 \\ u_2 - x_{02} & -a_2 & -b_1 \\ u_3 - x_{03} & -a_3 & -b_3 \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} c_1 & -a_1 & -b_1 \\ c_2 & -a_2 & -b_2 \\ c_3 & -a_3 & -b_3 \end{vmatrix}}^{-1}. \quad (\text{C.4})$$

Somente ocorre a colisão quando $t \leq t_{\text{max}}$. Pode-se verificar que o resultado obtido por (C.4) é igual ao limite superior para o instante de tempo em que ocorre a colisão de uma molécula com o plano S . Denomina-se o resultado obtido em (C.4) por t_{max} . O instante de tempo t em que ocorre a colisão pode-se igualar a t_{max} , somente no caso de moléculas lineares, na situação em que o plano onde encontra-se a molécula é paralelo ao plano S . Neste caso, o vetor procurado, \mathbf{z}_t pode ser definido como qualquer um dos pontos da circunferência do círculo descrito pela molécula.

(i) Moléculas lineares

Como ilustrado na figura C.1, o vetor procurado \mathbf{z}_t encontra-se num ponto de contato de um círculo com o plano S . Este ponto é determinado considerando-se que está localizado no plano S e no plano em que se encontra a molécula e numa reta que passa pelo centro do círculo a uma

distância igual ao raio do círculo e perpendicular a reta definida pela intersecção do plano da molécula e o plano S . Este ponto pode ser obtido solucionando-se o seguinte sistema de equações:

$$\begin{aligned} (z_t - x_t) \cdot j_t &= 0, \\ (z_t - x_t) \cdot e'_T &= 0, \\ (z_t - x_t) \cdot (z_t - x_t) &= \frac{d^2}{4}, \end{aligned} \quad (C.5)$$

sendo $x_t = x_0 + tC$ o vetor que identifica a posição do centro de massa da molécula e e'_T um vetor unitário paralelo ao plano S e perpendicular ao eixo de rotação da molécula, obtido por:

$$e'_T = \frac{e'_N \times j_t}{|e'_N \times j_t|}, \quad (C.6)$$

sendo e'_N um vetor unitário perpendicular ao plano S :

$$e'_N = \frac{a \times b}{|a \times b|}. \quad (C.7)$$

O vetor z_t pode ser representado por (C.1) porque pertence ao plano S . Usando-se esta representação e substituindo-se na primeira e na segunda equação do sistema (C.5), e realizando-se operações algébricas, pode-se concluir que:

$$\alpha = \alpha_0 + \alpha_1 t, \quad (C.8)$$

$$\beta = \beta_0 + \beta_1 t, \quad (C.9)$$

sendo:

$$\alpha_0 = (x_0 - u) \cdot \frac{e'_T(b \cdot j_t) - j_t(b \cdot e'_T)}{(a \cdot e'_T)(b \cdot j_t) - (a \cdot j_t)(b \cdot e'_T)}, \quad (C.10)$$

$$\alpha_1 = C \cdot \frac{e'_T(b \cdot j_t) - j_t(b \cdot e'_T)}{(a \cdot e'_T)(b \cdot j_t) - (a \cdot j_t)(b \cdot e'_T)}, \quad (C.11)$$

$$\beta_0 = (x_0 - u) \cdot \frac{e'_T(a \cdot j_t) - j_t(a \cdot e'_T)}{(b \cdot e'_T)(a \cdot j_t) - (b \cdot j_t)(a \cdot e'_T)}, \quad (C.12)$$

$$\beta_1 = C \cdot \frac{e'_T(a \cdot j_t) - j_t(a \cdot e'_T)}{(b \cdot e'_T)(a \cdot j_t) - (b \cdot j_t)(a \cdot e'_T)}. \quad (C.13)$$

Substituindo-se (C.8) e (C.9) na representação de (C.1) para \mathbf{z}_t e aplicando-se na terceira equação de (C.5), resulta:

$$(\mathbf{t}\mathbf{g} + \mathbf{h}) \cdot (\mathbf{t}\mathbf{g} + \mathbf{h}) = \frac{d^2}{4}, \quad (\text{C.14})$$

$$\mathbf{g} = \alpha_1 \mathbf{a} + \beta_1 \mathbf{b} - \mathbf{C}, \quad (\text{C.15})$$

$$\mathbf{h} = \alpha_0 \mathbf{a} + \beta_0 \mathbf{b} + \mathbf{u} - \mathbf{x}_0. \quad (\text{C.16})$$

Operando-se algebricamente em (C.14) e solucionando-se a equação do segundo grau resultante, determina-se t_1 e t_2 . Escolhe-se como solução o menor entre estes dois valores, desde que positivo. Substituindo-se o valor de t em (C.8) e (C.9), o vetor \mathbf{z}_t pode ser determinado.

(ii) Moléculas esféricas

Como ilustrado na figura C.2, o vetor procurado \mathbf{z}_t encontra-se num ponto de contato de uma esfera com o plano S . Este ponto é determinado considerando-se que está localizado no plano S e numa reta que passa pelo centro da esfera a uma distância igual ao raio da esfera e perpendicular ao plano S . Este ponto pode ser obtido solucionando-se o seguinte sistema de equações:

$$\begin{aligned} (\mathbf{z}_t - \mathbf{x}_t) \cdot \mathbf{a} &= 0, \\ (\mathbf{z}_t - \mathbf{x}_t) \cdot \mathbf{b} &= 0, \\ (\mathbf{z}_t - \mathbf{x}_t) \cdot (\mathbf{z}_t - \mathbf{x}_t) &= \frac{d^2}{4}. \end{aligned} \quad (\text{C.17})$$

Analisando-se o sistema de equações (C.17) constata-se que, diferentemente do caso de moléculas lineares, o ponto procurado independe do eixo de rotação da molécula.

O vetor \mathbf{z}_t pode ser representado por (C.1) porque pertence ao plano S . Usando-se esta representação e substituindo-se na primeira e na segunda equação do sistema (C.17), e realizando-se operações algébricas, pode-se concluir que os escalares **Erro! Indicador não definido.** e **Erro! Indicador não definido.**, podem ser relacionados com o tempo t pelas relações lineares (C.8) e (C.9). Neste caso os parâmetros destas equações são obtidos por:

$$\alpha_0 = (\mathbf{x}_0 - \mathbf{u}) \cdot \frac{\mathbf{a}(\mathbf{b} \cdot \mathbf{b}) - \mathbf{b}(\mathbf{a} \cdot \mathbf{b})}{(\mathbf{a} \cdot \mathbf{a})(\mathbf{b} \cdot \mathbf{b}) - (\mathbf{a} \cdot \mathbf{b})^2}, \quad (\text{C.18})$$

$$\alpha_1 = C \cdot \frac{a(b \cdot b) - b(a \cdot b)}{(a \cdot a)(b \cdot b) - (a \cdot b)^2}, \quad (C.19)$$

$$\beta_0 = (x_0 - u) \cdot \frac{b(a \cdot a) - a(a \cdot b)}{(a \cdot a)(b \cdot b) - (a \cdot b)^2}, \quad (C.20)$$

$$\beta_1 = C \cdot \frac{b(a \cdot a) - a(a \cdot b)}{(a \cdot a)(b \cdot b) - (a \cdot b)^2}. \quad (C.21)$$

Substituindo-se (C.18) e (C.19) em (C.8) e (C.20) e (C.21) em (C.9), e aplicando-se na equação com a forma de (C.1) para representar z_t e usando na terceira equação de (C.17), resulta numa equação com a mesma forma de (C.14). Da mesma maneira como, descrito anteriormente, para o caso das moléculas lineares determina-se o instante de tempo t em que ocorre a colisão da esfera com o plano S .

C.3. Velocidade de Translação e Quantidade de Movimento Angular Molecular na Reflexão Especular

O movimento da molécula é decomposto em 3 componentes: normal ao plano S ; paralelo ao plano S , ao longo da reta resultante da intersecção entre este plano e o plano normal ao eixo de rotação da molécula; e paralelo ao plano S , na direção perpendicular as 2 direções descritas anteriormente. Estas direções são caracterizadas por vetores unitários ortogonais, determinados pelas expressões (C.6), (C.7) e pela relação:

$$e'_S = e'_N \times e'_T. \quad (C.22)$$

Sendo e'_N na direção normal ao plano S , e'_T e e'_S paralelos ao plano S . Nas figuras (C.1) e (C.2) estes vetores são identificados.

No instante em que ocorre a colisão da molécula com a superfície representada pelo plano S os componentes do vetor velocidade nas direções e'_N , e'_T e e'_S , são:

$$\begin{aligned} C_N &= C \cdot e'_N, \\ C_T &= C \cdot e'_T, \\ C_S &= C \cdot e'_S. \end{aligned} \quad (C.23)$$

Considerando-se a ocorrência de um choque elástico, em relação aos componentes do vetor velocidade paralelos ao plano S , nada ocorre porque não há choque:

$$C'_T = C_T, \quad (\text{C.24})$$

$$C'_S = C_S. \quad (\text{C.25})$$

O componente do vetor velocidade normal ao plano S é idêntico ao resultado de um choque frontal:

$$C'_N = -C_N, \quad (\text{C.26})$$

sendo C'_N , C'_T e C'_S os componente do vetor velocidade de translação refletidos.

No modelo de colisão adotado considera-se a hipótese de que parte da energia de rotação molecular pode ser transformada por rolamento em energia de translação. A parcela de energia transformada é controlada por um parâmetro representado por α_{RO} (**Erro! Indicador não definido.** α_{RO} **Erro! Indicador não definido.**1). Supõem-se que logo após a ocorrência do contato entre a molécula com a superfície plana, a molécula representada por um círculo ou esfera inicia um movimento de rolamento na direção \mathbf{e}'_T . Quando a molécula perde o contato com a superfície, devido a reflexão causada pelo choque elástico, parte da energia de rotação é incorporada ao componente da velocidade tangencial C'_T :

$$C'_T = C_T + \alpha_{RO} C_{R,T}, \quad (\text{C.27})$$

sendo $C_{R,T}$ uma parcela da velocidade linear do centro do círculo descrito pela molécula (também para moléculas esféricas, como ilustrado na figura C.2) em contato com a superfície representada pelo plano S , determinada em função do movimento de rotação da molécula usando-se a seguinte expressão:

$$C_{R,T} = l\omega[(\mathbf{j}_t \cdot \mathbf{e}'_S)\mathbf{e}'_S \times (\mathbf{y}_t - \mathbf{z}_t)] \cdot \mathbf{e}'_T, \quad (\text{C.28})$$

sendo **Erro! Indicador não definido.** o módulo da velocidade angular ($\omega = J_t / I = \sqrt{2E_R / I}$). N caso de moléculas lineares: $l = d / 2$ e $\mathbf{y}_t = \mathbf{x}_t$.

No caso de moléculas esféricas l é igual ao raio do círculo originado pela intersecção da esfera com diâmetro d com o plano pelo ponto de contato da molécula e perpendicular ao eixo de rotação da molécula (ver ilustração na figura C.2). Determina-se l com a expressão:

$$l = |\mathbf{z}_t - \mathbf{y}_t|, \quad (\text{C.29})$$

sendo \mathbf{y}_t o vetor que representa o ponto de intersecção do plano por \mathbf{z}_t e perpendicular ao eixo de rotação da molécula esférica e o eixo de rotação. Pode-se definir \mathbf{y}_t por meio das relações:

$$\mathbf{y}_t = \mathbf{x}_t + j\mathbf{j}_t, \quad (\text{C.30})$$

$$\mathbf{y}_t = \mathbf{z}_t + l\mathbf{e}'_L, \quad (\text{C.31})$$

sendo j e l escalares a serem determinados, e \mathbf{e}'_L um vetor unitário definido por (ver ilustrações nas figuras C.1 e C.2):

$$\mathbf{e}'_L = \frac{\mathbf{e}'_T \times \mathbf{j}_t}{|\mathbf{e}'_T \times \mathbf{j}_t|}. \quad (\text{C.32})$$

Eliminando-se \mathbf{y}_t nas relações (C.30) e (C.31), obtêm-se:

$$\mathbf{z}_t - \mathbf{x}_t = j\mathbf{j}_t - l\mathbf{e}'_L. \quad (\text{C.33})$$

No caso de moléculas esféricas o vetor definido em (C.33) é normal ao plano S . Fazendo-se o produto interno de (C.33) com o vetor \mathbf{a} , e operando-se algebricamente resulta:

$$j = l \frac{\mathbf{e}'_L \cdot \mathbf{a}}{\mathbf{j}_t \cdot \mathbf{a}}. \quad (\text{C.34})$$

Considerando-se que o comprimento do vetor definido em (C.33) é igual ao raio da esfera, e usando-se (C.34), obtêm-se a seguinte equação:

$$l^2 \left[1 + \left(\frac{\mathbf{e}'_L \cdot \mathbf{a}}{\mathbf{j}_t \cdot \mathbf{a}} \right)^2 \right] = \frac{d^2}{4}. \quad (\text{C.35})$$

Das 2 soluções obtidas com (C.34) e (C.35) escolhe-se aquela que satisfaz a relação (C.33). Com o valor de l escolhido, aplica-se em (C.31) e determina-se \mathbf{y}_t .

Os componentes relativos ao movimento de rotação da molécula, após a ocorrência da reflexão especular são estimados por:

$$C'_{R,1} = \omega \mathbf{j}_t \times (\mathbf{x}_t - \mathbf{z}_t) \cdot \mathbf{e}'_1, \quad (\text{C.36})$$

$$C'_{R,2} = \omega \mathbf{j}_t \times (\mathbf{x}_t - \mathbf{z}_t) \cdot \mathbf{e}'_2, \quad (\text{C.37})$$

$$C'_{R,3} = \omega' \mathbf{j}_t \times (\mathbf{x}_t - \mathbf{z}_t) \cdot \mathbf{e}'_3, \quad (\text{C.38})$$

com $\omega' = J'_t / I = \sqrt{2E'_R / I}$, sendo que:

$$E'_R = \frac{1}{2} m (C^2 - C'^2) + E_R, \quad (\text{C.39})$$

usando-se (C.25), (C.26) e (C.27) determina-se $C'^2 = C_N'^2 + C_T'^2 + C_S'^2$.

Os valores estimados pelas expressões (C.25), (C.26), (C.27), (C.36), (C.37) e (C.38), são usados como dados de entrada para o modelo matemático adotado para simular as interações entre gases poliatômicos e superfícies (ver descrição no capítulo 3 desta Tese).

C.4. Variação Temporal da Quantidade de Movimento Angular

Considera-se neste item que a direção do vetor quantidade de movimento angular molecular \mathbf{J}_t é variável com o tempo t . O módulo do vetor \mathbf{J}_t permanece constante. Efeitos na variação temporal da direção da quantidade de movimento angular molecular podem ocorrer em problemas que envolvem moléculas poliatômicas influenciadas por campos magnéticos externos (capítulo 4 desta tese).

Dos resultados apresentados neste apêndice somente são alterados pela variação temporal do vetor \mathbf{j}_t os cálculos do ponto de colisão de moléculas lineares com a superfície plana. No caso de moléculas esféricas como constata-se analisando-se o sistema de equações (C.17) a variação temporal de \mathbf{j}_t não perturba os resultados obtidos. Nos resultados obtidos para a determinação da reflexão especular consideram-se desprezíveis as variações que poderiam ocorrer durante o tempo de contato entre a molécula e a superfície.

O sistema de equações que deve ser solucionado é composto pelas equações (C.5) e pelas relações que descrevem a evolução temporal do vetor \mathbf{j}_t (exemplos são apresentados no apêndice D). O valor do instante de tempo a ser determinado encontra-se entre os limites: $t_{min} \leq t \leq t_{max}$. O valor de t_{max} pode ocorrer quando o plano da molécula colide paralelamente com o plano S . Pode ser estimado através da solução da equação (C.4). O valor de t_{min} pode ocorrer quando o plano da molécula colide perpendicularmente ao plano S . Pode ser estimado solucionando-se o sistema de equações (C.17), considerando-se a molécula linear como uma molécula esférica de mesmo diâmetro.

A solução do problema que considera a variação temporal da quantidade de movimento angular molecular pode ser realizada usando-se o método da falsa posição (Stoer e Bulirsch, 1980). Fazendo-se $t_1 = t_{min}$, calcula-se \mathbf{x}_{t_1} e substituindo-se nas 2 primeiras equações de (C.5) estima-se \mathbf{z}_{t_1} . Substituindo-se na seguinte expressão, obtêm-se $f_1 \equiv f(t_1)$:

$$f(t) = (\mathbf{z}_t - \mathbf{x}_t) \cdot (\mathbf{z}_t - \mathbf{x}_t) - \frac{d^2}{4}. \quad (C.40)$$

Repete-se o mesmo procedimento para $t_2 = t_{max}$, calculando-se \mathbf{x}_{t_2} , \mathbf{z}_{t_2} e f_2 .

O método da falsa posição é aplicado por meio da seguinte expressão:

$$t = t_1 + (t_2 - t_1) \frac{f - f_1}{f_2 - f_1}. \quad (C.41)$$

Usando-se o procedimento descrito anteriormente e com a expressão (C.40) determina-se $f \equiv f(t)$. Em seguida aplica-se o teste: Se $ff_1 > 0$ então devem ser realizadas as substituições $t_1 = t$ e $f_1 = f$; senão devem ser substituídos $t_2 = t$ e $f_2 = f$. O processo recursivo é encerrado quando $|t_2 - t_1| < \varepsilon$, sendo **Erro! Indicador não definido.** um valor adotado como erro admissível.

C.5. Redefinição dos Componentes Refletidos dos Vetores Velocidade de Translação e Quantidade de Movimento Angular

Como descrito no capítulo 3 desta Tese, o modelo matemático usado para simular as interações entre gases poliatômicos e superfícies, apresenta como resultado um conjunto de 6 valores, que descrevem os componentes dos vetores velocidade de translação e quantidade de movimento angular. São representados, respectivamente, por:

$$\mathbf{C}'' = C''_N \mathbf{e}'_N + C''_T \mathbf{e}'_T + C''_S \mathbf{e}'_S, \quad (C.42)$$

$$\mathbf{C}''_R = C''_{R,1} \mathbf{e}'_1 + C''_{R,2} \mathbf{e}'_2 + C''_{R,3} \mathbf{e}'_3. \quad (C.43)$$

Os vetores \mathbf{e}'_N , \mathbf{e}'_T e \mathbf{e}'_S , correspondem aos usados para descrever os dados de entrada para o modelo matemático adotado para simular as interações entre gases poliatômicos e superfícies, e são determinados conforme a descrição apresentada no item C.3, deste apêndice.

Após a ocorrência da colisão, as moléculas deixam a superfície em que houve o contato com velocidade translacional definida pelo vetor \mathbf{C}'' e velocidade tangencial resultante do movimento

de rotação molecular C''_R , com formas expressas em (C.42) e (C.43), respectivamente. Dentro do contexto do problema que estiver sendo examinado por simulação, o movimento de translação deve ser reiniciado, devendo-se conhecer: as coordenadas do centro de massa da molécula x''_i ; o vetor velocidade de translação C'' expresso em função dos vetores unitários e'_1, e'_2 e e'_3 ; e a definição do vetor quantidade de movimento angular molecular J''_i .

A representação do vetor C'' em função dos vetores unitários e'_1, e'_2 e e'_3 , pode ser realizada por meio das relações:

$$\begin{aligned} C''_1 &= C'' \cdot e'_1, \\ C''_2 &= C'' \cdot e'_2, \\ C''_3 &= C'' \cdot e'_3. \end{aligned} \quad (C.44)$$

As coordenadas esféricas do vetor J''_i são determinadas pelas expressões:

$$\cos \theta''_i = \frac{C''_{R,3}}{C''_R}, \quad (C.45)$$

$$\cos \phi''_i = \frac{C''_{R,1}}{(C''_R^2 - C''_{R,3}^2)^{1/2}} \quad \text{e} \quad \sin \phi''_i = \frac{C''_{R,2}}{(C''_R^2 - C''_{R,3}^2)^{1/2}}, \quad (C.46)$$

sendo $C''_R^2 = C''_{R,1}^2 + C''_{R,2}^2 + C''_{R,3}^2$. O módulo do vetor J''_i é definido por:

$$J''_i = \frac{2IC''_R}{d}. \quad (C.47)$$

O vetor x''_i que identifica a posição do centro de massa da molécula, no caso de moléculas esféricas coincide com o vetor x_i , determinado no item C.2 deste apêndice. No caso de moléculas lineares o vetor x''_i dever ser estimado, porque com a alteração do vetor quantidade de movimento angular a posição do plano em que situa-se a molécula é alterado. O vetor x''_i pode ser determinado considerando-se o seguinte sistema de equações:

$$\begin{aligned} \mathbf{r} \cdot \mathbf{j}''_i &= 0, \\ \mathbf{r} \cdot \mathbf{e}''_T &= 0, \\ \mathbf{r} \cdot \mathbf{r} &= \frac{d^2}{4}, \end{aligned} \quad (C.48)$$

sendo $\mathbf{r} = (r_1, r_2, r_3)$ um vetor auxiliar definido por: $\mathbf{r} = \mathbf{x}''_i - \mathbf{z}_i$; e

$$\mathbf{e}_T'' = \frac{\mathbf{e}_N' \times \mathbf{j}_t''}{|\mathbf{e}_N' \times \mathbf{j}_t''|}. \quad (\text{C.49})$$

Com as 2 primeiras equações de (C.48) são definidos os componentes r_1 e r_2 em função de r_3 , que sendo substituídos na terceira equação de (C.49), determina-se r_3 , e finalmente obtêm-se:

$$\mathbf{x}_t'' = \mathbf{z}_t + \mathbf{r}. \quad (\text{C.50})$$

C.6. Colisão de Moléculas com Superfícies Cilíndricas

Neste item são descritos os procedimentos necessários para determinação do ponto de colisão da molécula com uma superfície cilíndrica. Estes procedimentos são correspondentes aos apresentados nos itens C.1, C.2 e C.4, para o caso de superfícies planas. Determinando-se o ponto de contato da molécula com a superfície cilíndrica pode-se definir um plano T tangente ao cilindro neste ponto. Na figura C.3 apresenta-se um diagrama esquemático. Usando-se o plano T pode-se analisar a reflexão especular que ocorre em superfícies cilíndricas da mesma forma como apresentado para o caso de colisão de moléculas com planos (itens C.3 e C.5).

O cilindro P em que ocorre a colisão é definido pela seguinte equação vetorial paramétrica (Barsotti, 1968):

$$\mathbf{y} = \mathbf{p} + R \mathbf{r}(\delta) + \beta \mathbf{b}, \quad (\text{C.51})$$

sendo que no caso de um cilindro circular $\mathbf{p} = (p_1, p_2, p_3)$ é um vetor que define o centro do círculo com raio R , cuja circunferência com raio unitário é gerada pelo vetor $\mathbf{r}(\delta)$:

$$\mathbf{r}(\delta) = \frac{\mathbf{n}_1}{n_1} \cos \delta + \frac{\mathbf{n}_2}{n_2} \sin \delta, \quad (\text{C.52})$$

onde $\mathbf{n}_1 = (n_{11}, n_{12}, n_{13})$ e $\mathbf{n}_2 = (n_{21}, n_{22}, n_{23})$ são vetores ortogonais que definem o plano do círculo. O vetor $\mathbf{b} = (b_1, b_2, b_3)$ é ortogonal ao plano do círculo e paralelo as geratrizes do cilindro, podendo ser definido por: $\mathbf{b} = \mathbf{n}_1 \times \mathbf{n}_2$. O ângulo **Erro! Indicador não definido.** é medido no sentido anti-horário, em torno do sentido positivo do vetor \mathbf{b} , a partir do vetor \mathbf{n}_1 .

Verifica-se a possibilidade da ocorrência de colisão da molécula com o cilindro solucionando-se o seguinte sistema de equações (representa a intersecção da trajetória do centro de massa da molécula com a superfície cilíndrica):

$$\mathbf{x}_0 + t\mathbf{C} = \mathbf{p} + R \left(\frac{\mathbf{n}_1}{n_1} \cos \delta + \frac{\mathbf{n}_2}{n_2} \sin \delta \right) + \beta \mathbf{b}, \quad (\text{C.53})$$

sendo t o instante de tempo em que a trajetória do centro de massa da molécula intercepta o cilindro P .

Figura C.3. Diagrama esquemático da colisão de moléculas com um cilindro.

Aplicando-se em (C.53) o produto interno com os vetores \mathbf{n}_1 e \mathbf{n}_2 , resultam as seguintes equações:

$$\mathbf{x}_0 \cdot \mathbf{n}_1 + t\mathbf{C} \cdot \mathbf{n}_1 = \mathbf{p} \cdot \mathbf{n}_1 + Rn_1 \cos \delta, \quad (\text{C.54})$$

$$\mathbf{x}_0 \cdot \mathbf{n}_2 + t\mathbf{C} \cdot \mathbf{n}_2 = \mathbf{p} \cdot \mathbf{n}_2 + Rn_2 \sin \delta. \quad (\text{C.55})$$

Eliminando-se t das equações (C.54) e (C.55), e operando-se algebricamente, resulta:

$$\cos\delta = \frac{-\gamma_1 \pm (\gamma_2\gamma_2^2 - \gamma_1^2 + 1)^{1/2}}{1 + \gamma_2^2}, \quad (\text{C.56})$$

sendo:

$$\gamma_1 = \frac{(\mathbf{p} - \mathbf{x}_0) \cdot (\mathbf{n}_1 - \mathbf{n}_2 \frac{\mathbf{C} \cdot \mathbf{n}_1}{\mathbf{C} \cdot \mathbf{n}_2})}{Rn_1}, \quad (\text{C.57})$$

$$\gamma_2 = \frac{n_2 \mathbf{C} \cdot \mathbf{n}_1}{n_1 \mathbf{C} \cdot \mathbf{n}_2}. \quad (\text{C.58})$$

Substituindo-se (C.56) em (C.54), determina-se t_1 e t_2 . Escolhe-se como solução o menor entre estes dois valores, desde que positivo. Substituindo-se o valor de t em (C.55) determina-se o valor de $\sin\delta$. Somente ocorre a colisão quando t **Erro! Indicador não definido.**0. Pode-se verificar que o resultado obtido desta forma é igual ao limite superior para o instante de tempo em que pode ocorrer a colisão de uma molécula com o cilindro P . Denomina-se este resultado por t_{max} . O instante de tempo t em que ocorre a colisão pode-se igualar a t_{max} , somente no caso de moléculas lineares, na situação em que o plano onde encontra-se a molécula é paralelo ao plano T .

Na seqüência são apresentados os procedimentos que são necessários para determinação do ponto de contato (identificado através do vetor \mathbf{z}_t) de moléculas, esféricas e lineares, com o cilindro P . Tendo-se determinado o vetor \mathbf{z}_t , o plano T , representado pela equação (C.1), é definido pelos seguintes parâmetros: $\mathbf{a} = \mathbf{r} \times \mathbf{b}$ e $\mathbf{u} = \mathbf{z}_t$.

(i) Moléculas esféricas

O vetor procurado \mathbf{z}_t encontra-se num ponto de contato de uma esfera com o cilindro P . Este ponto é determinado considerando-se que está localizado na superfície do cilindro P e numa reta que passa pelo centro da esfera a uma distância igual ao raio da esfera e perpendicular ao cilindro P . Este ponto pode ser obtido solucionando-se o seguinte sistema de equações:

$$\begin{aligned} (\mathbf{z}_t - \mathbf{x}_t) \cdot \mathbf{b} &= 0, \\ (\mathbf{z}_t - \mathbf{x}_t) \cdot (\mathbf{r} \times \mathbf{b}) &= 0, \\ (\mathbf{z}_t - \mathbf{x}_t) \cdot (\mathbf{z}_t - \mathbf{x}_t) &= \frac{d^2}{4}. \end{aligned} \quad (\text{C.59})$$

Analisando-se o sistema de equações (C.59) constata-se que o ponto procurado independe do eixo de rotação da molécula. O vetor \mathbf{z}_t pode ser representado por (C.51) porque pertence ao cilindro P . Usando-se esta representação e substituindo-se na primeira e na segunda equação do sistema (C.59), e realizando-se operações algébricas as seguintes relações são determinadas:

$$\beta = \beta_0 + \beta_1 t, \quad (C.60)$$

$$t = \frac{\mu_1 \sin \delta - \mu_2 \cos \delta}{\nu_1 \sin \delta - \nu_2 \cos \delta}, \quad (C.61)$$

sendo que:

$$\beta_0 = \frac{(\mathbf{x}_0 - \mathbf{p}) \cdot \mathbf{b}}{b^2}, \quad \beta_1 = \frac{\mathbf{C} \cdot \mathbf{b}}{b^2}, \quad (C.62)$$

$$\mu_i = (\mathbf{p} - \mathbf{x}_0) \cdot \mathbf{n}_i, \quad \nu_i = \mathbf{C} \cdot \mathbf{n}_i, \quad i=1,2. \quad (C.63)$$

Substituindo-se (C.60) e (C.61) na terceira equação de (C.59), e operando-se algebricamente, resulta:

$$\left(g \frac{\mu_1 \sin \delta - \mu_2 \cos \delta}{\nu_1 \sin \delta - \nu_2 \cos \delta} \right)^2 + 2 \frac{\mu_1 \sin \delta - \mu_2 \cos \delta}{\nu_1 \sin \delta - \nu_2 \cos \delta} \left[\mathbf{h} \cdot \mathbf{g} + 2 R \mathbf{g} \cdot \left(\frac{\mathbf{n}_1}{n_1} \cos \delta + \frac{\mathbf{n}_2}{n_2} \sin \delta \right) \right] + 2 R \mathbf{h} \cdot \left(\frac{\mathbf{n}_1}{n_1} \cos \delta + \frac{\mathbf{n}_2}{n_2} \sin \delta \right) + h^2 + R^2 - \frac{d^2}{4} = 0 \quad (C.64)$$

sendo: $\mathbf{h} = \mathbf{p} - \mathbf{x}_0 + \beta_0 \mathbf{b}$ e $\mathbf{g} = \beta_1 \mathbf{b} - \mathbf{C}$.

A equação (C.64) pode ser solucionada usando-se o método de Newton-Raphson considerando-se como aproximação inicial o resultado obtido com (C.56).

(ii) Moléculas lineares

O vetor procurado \mathbf{z}_t encontra-se num ponto de contato de um círculo com o cilindro P . Este ponto é determinado considerando-se que está localizado na superfície do cilindro P , no plano em que se encontra a molécula e numa reta que passa pelo centro do círculo a uma distância igual ao raio do círculo e perpendicular a reta definida pela intersecção do plano da molécula e o plano tangente ao cilindro P . Este ponto pode ser obtido solucionando-se o seguinte sistema de equações:

$$\begin{aligned} (\mathbf{z}_t - \mathbf{x}_t) \cdot \mathbf{j}_t &= 0, \\ (\mathbf{z}_t - \mathbf{x}_t) \cdot (\mathbf{r} \times \mathbf{j}_t) &= 0, \\ (\mathbf{z}_t - \mathbf{x}_t) \cdot (\mathbf{z}_t - \mathbf{x}_t) &= \frac{d^2}{4}. \end{aligned} \quad (C.65)$$

Este sistema de equações não pode ser solucionado algebricamente. Em termos da variável t a solução encontra-se entre o valor obtido para o caso de moléculas esféricas e o valor t_{max}

determinado com a solução da equação (C.53). Pode-se solucionar o sistema de equações (C.65) usando-se o método da falsa posição apresentado no item C.4 deste apêndice.

Apêndice D

Precessão de Corpos Eletricamente Carregados em Campos Magnéticos Externos

D.1. Introdução

Considera-se um corpo em movimento de rotação contendo uma distribuição de cargas elétricas. O movimento das cargas causado pela rotação do corpo forma uma distribuição localizada de correntes elétricas que podem interagir com um campo magnético externo. O torque atuante num sistema arbitrário de correntes elétricas causado por um campo magnético externo e uniforme é definido por (Panofsky e Phillips, 1962):

$$\mathbf{N} = \int_V \rho [\mathbf{r}' \times (\mathbf{v} \times \mathbf{B})] dV', \quad (\text{D.1})$$

sendo N o torque atuante no corpo; V o volume total do corpo; \mathbf{r}' o vetor da posição do elemento de volume dV' com densidade de cargas elétricas ***Erro! Indicador não definido.*** e velocidade \mathbf{v} ; e \mathbf{B} a indução do campo magnético externo e uniforme.

Desenvolvendo-se o duplo produto vetorial de (D.1), obtêm-se:

$$\mathbf{N} = \int_V \rho [(\mathbf{r}' \cdot \mathbf{B})\mathbf{v} - (\mathbf{r}' \cdot \mathbf{v})\mathbf{B}] dV'. \quad (\text{D.2})$$

Quando a distribuição de correntes elétricas no corpo é estacionária a primeira parcela do lado direito de (D.2) pode ser representada por (Panofsky e Phillips, 1962):

$$\rho (\mathbf{r}' \cdot \mathbf{B})\mathbf{v} = \frac{\rho}{2} (\mathbf{r}' \times \mathbf{v}) \times \mathbf{B}. \quad (\text{D.3})$$

Considerando-se que a distribuição de correntes elétricas existente no corpo é localizada, a segunda parcela do lado direito da expressão (D.2) anula-se (Panofsky e Phillips, 1962), e substituindo-se (D.3) em (D.2), resulta:

$$\mathbf{N} = \frac{1}{2} \int_V \rho [(\mathbf{r}' \times \mathbf{v}) \times \mathbf{B}] dV'. \quad (\text{D.4})$$

O momento magnético de um corpo com determinado volume V , contendo uma densidade de cargas elétricas **Erro! Indicador não definido.** com velocidade \mathbf{v} , é definido por (Panofsky e Phillips, 1962):

$$\mathbf{M} = \frac{1}{2} \int_V \rho (\mathbf{r}' \times \mathbf{v}) dV' . \quad (\text{D.5})$$

Considerando-se que o campo magnético é uniforme, e analisando-se as expressões (D.4) e (D.5), conclue-se que o torque \mathbf{N} pode ser representado de forma simplificada por:

$$\mathbf{N} = \mathbf{M} \times \mathbf{B} . \quad (\text{D.6})$$

A relação (D.5) é análoga à expressão para a quantidade de movimento angular mecânica \mathbf{J} de um sistema caracterizado por uma distribuição de massa ρ_m com velocidade \mathbf{v} :

$$\mathbf{J} = \int_V \rho_m (\mathbf{r}' \times \mathbf{v}) dV' . \quad (\text{D.7})$$

Analisando-se (D.5) e (D.7) conclue-se que os vetores \mathbf{M} e \mathbf{J} são relacionados linearmente. A matriz **Erro! Indicador não definido.** usada na realização da transformação linear tem dimensão 3**Erro! Indicador não definido.**3:

$$\mathbf{M} = \Gamma \mathbf{J} . \quad (\text{D.8})$$

A matriz **Erro! Indicador não definido.** é denominada de razão giromagnética do sistema. Quando os vetores \mathbf{M} e \mathbf{J} são paralelos a razão giromagnética é simplesmente um escalar $\Gamma = \gamma$, resultando:

$$\mathbf{M} = \gamma \mathbf{J} . \quad (\text{D.9})$$

A derivada temporal da quantidade de movimento angular total é igual ao momento das forças externas em relação a um dado ponto (Goldstein, 1969):

$$\frac{d\mathbf{J}}{dt} = \mathbf{N} , \quad (\text{D.10})$$

sendo \mathbf{N} o momento das forças externas em relação a um dado ponto, identificado com o torque causado por forças externas atuantes num corpo.

Substituindo-se (D.9) em (D.6), e em seguida substituindo-se em (D.10), resulta a equação do movimento de um corpo sob o efeito de um torque causado por um campo magnético externo:

$$\frac{d\mathbf{J}}{dt} = \gamma \mathbf{J} \times \mathbf{B}. \quad (\text{D.11})$$

D.2. Solução Geral

Considera-se um vetor \mathbf{a} não nulo que varia com o tempo em um determinado referencial qualquer. Diferenciando em relação ao tempo o módulo ao quadrado do vetor \mathbf{a} , resulta:

$$\mathbf{a} \cdot \frac{d\mathbf{a}}{dt} = \mathbf{a} \cdot \frac{d\mathbf{a}}{dt}. \quad (\text{D.12})$$

Este resultado mostra que para um vetor com módulo constante, a sua derivada temporal num referencial qualquer será um vetor ortogonal ao vetor \mathbf{a} (ou nulo). Conseqüentemente, se \mathbf{a} é um vetor não nulo fixo em um corpo rígido que move-se em um referencial qualquer, seu módulo a é constante, resultando:

$$\mathbf{a} \cdot \frac{d\mathbf{a}}{dt} = 0. \quad (\text{D.13})$$

Analisando-se o resultado (D.13) pode-se concluir que existe algum vetor *Erro! Indicador não definido.*, dependente do movimento do corpo rígido, que, multiplicado vetorialmente por \mathbf{a} , resulta $d\mathbf{a}/dt$:

$$\frac{d\mathbf{a}}{dt} = \boldsymbol{\omega} \times \mathbf{a}. \quad (\text{D.14})$$

O vetor *Erro! Indicador não definido.*, denominado de velocidade angular do corpo rígido num referencial qualquer, é uma propriedade cinemática do corpo e caracteriza a taxa de variação com o tempo da orientação do corpo em relação ao referencial. O vetor *Erro! Indicador não definido.* atua como um operador que ao ser multiplicado vetorialmente à esquerda de qualquer vetor fixo no corpo, define a derivada temporal do vetor no referencial.

Supondo-se que o vetor quantidade de movimento angular \mathbf{J} tem módulo constante, pode-se substituir \mathbf{a} por \mathbf{J} em (D.14), e comparando-se com (D.11), resulta:

$$\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{J} = \gamma \mathbf{J} \times \mathbf{B} \quad (\text{D.15})$$

Substituindo-se $\mathbf{J} \times \mathbf{B}$ por $-\mathbf{B} \times \mathbf{J}$ no lado direito de (D.15), e supondo-se que:

$$\text{Erro! Indicador não definido.} = \omega \mathbf{e}_B, \quad (\text{D.16})$$

sendo $\mathbf{e}_B = \mathbf{B} / B$ um vetor unitário na direção do vetor \mathbf{B} , resulta:

$$\omega \mathbf{e}_B \times \mathbf{J} = -\gamma \mathbf{B} \times \mathbf{J}. \quad (\text{D.17})$$

Analisando-se (D.17) conclue-se que o vetor \mathbf{J} precessiona em torno do vetor \mathbf{B} com velocidade angular dada por:

$$\text{Erro! Indicador não definido.} = -\gamma B \mathbf{e}_B. \quad (\text{D.18})$$

D.3. Solução no Sistema de Coordenadas do Referencial

Considera-se um referencial definido por um sistema de coordenadas localizado no centro de massa do corpo rígido. Este sistema de coordenadas é caracterizado por uma base de vetores unitários adimensionais e mutuamente ortogonais: \mathbf{e}'_1 , \mathbf{e}'_2 e \mathbf{e}'_3 . O corpo considerado apresenta um movimento de rotação definido por um vetor quantidade de movimento angular \mathbf{J} com módulo constante representado em coordenadas esféricas, no referencial do centro de massa:

$$\mathbf{J} = J(\sin\theta \cos\phi \mathbf{e}'_1 + \sin\theta \sin\phi \mathbf{e}'_2 + \cos\theta \mathbf{e}'_3), \quad (\text{D.19})$$

sendo θ o ângulo polar medido em relação ao vetor \mathbf{e}'_3 , e *Erro! Indicador não definido.* o ângulo azimutal em relação ao plano polar com bordos em \mathbf{e}'_1 e \mathbf{e}'_3 .

Em determinado instante o corpo (contendo uma distribuição de cargas elétricas) é submetido a um campo magnético externo uniforme e constante definido pelo vetor $\mathbf{B} = B_1 \mathbf{e}'_1 + B_2 \mathbf{e}'_2 + B_3 \mathbf{e}'_3$. Este problema é modelado pelo seguinte problema de valor inicial:

$$\frac{d\mathbf{J}}{dt} = \omega \times \mathbf{J}, \quad (\text{D.20})$$

$$\mathbf{J}(0) = J(\sin\theta_0 \cos\phi_0 \mathbf{e}'_1 + \sin\theta_0 \sin\phi_0 \mathbf{e}'_2 + \cos\theta_0 \mathbf{e}'_3),$$

sendo *Erro! Indicador não definido.* = $\omega_1 \mathbf{e}'_1 + \omega_2 \mathbf{e}'_2 + \omega_3 \mathbf{e}'_3$, definido em função do vetor \mathbf{B} , por meio da relação (D.18):

$$\text{Erro! Indicador não definido.} = -\gamma (B_1 \mathbf{e}'_1 + B_2 \mathbf{e}'_2 + B_3 \mathbf{e}'_3). \quad (\text{D.21})$$

Para solucionar o problema (D.20) consideram-se os vetores \mathbf{J} e *Erro! Indicador não definido.* definidos em função da base de vetores do sistema de coordenadas esféricas r, θ e *Erro! Indicador não definido.*. Os vetores que definem a base $\mathbf{e}'_r, \mathbf{e}'_\theta$ e \mathbf{e}'_ϕ , do sistema de coordenadas esféricas são relacionados com a base $\mathbf{e}'_1, \mathbf{e}'_2$ e \mathbf{e}'_3 , por meio das expressões (Arfken e Weber, 1995):

$$\begin{aligned} \mathbf{e}'_r &= \sin\theta \cos\phi \mathbf{e}'_1 + \sin\theta \sin\phi \mathbf{e}'_2 + \cos\theta \mathbf{e}'_3, \\ \mathbf{e}'_\theta &= \cos\theta \cos\phi \mathbf{e}'_1 + \cos\theta \sin\phi \mathbf{e}'_2 - \sin\theta \mathbf{e}'_3, \\ \mathbf{e}'_\phi &= -\sin\phi \mathbf{e}'_1 + \cos\phi \mathbf{e}'_2. \end{aligned} \quad (\text{D.22})$$

Desenvolvendo-se o produto externo *Erro! Indicador não definido.* **Erro! Indicador não definido.** \mathbf{J} da primeira equação de (D.20), onde considera-se que $\mathbf{J} = J\mathbf{e}'_r$, resulta:

$$\begin{aligned} \frac{d\theta}{dt} &= -\omega_1 \sin\phi + \omega_2 \cos\phi, \\ \frac{d\phi}{dt} &= -\omega_1 \cot\theta \cos\phi - \omega_2 \cot\theta \sin\phi + \omega_3, \\ \theta(0) &= \theta_0 \quad \text{e} \quad \phi(0) = \phi_0. \end{aligned} \quad (\text{D.23})$$

O sistema de equações definido em (D.23) pode ser solucionado exatamente para casos particulares do vetor \mathbf{B} . Nos problemas analisados nesta tese são considerados os seguintes casos: (i) $\mathbf{B} = B_1 \mathbf{e}'_1$; (ii) $\mathbf{B} = B_2 \mathbf{e}'_2$; e (iii) $\mathbf{B} = B_3 \mathbf{e}'_3$. A seguir apresentam-se as soluções do sistema (D.23) para estes casos particulares.

$$(i) \mathbf{B} = B_1 \mathbf{e}'_1 \quad (\omega_1 = -\gamma B_1)$$

Considerando-se $\omega_2 = \omega_3 = 0$ no sistema de equações (D.23), obtêm-se:

$$\begin{aligned} \frac{d\theta}{dt} &= -\omega_1 \sin\phi, \\ \frac{d\phi}{dt} &= -\omega_1 \cot\theta \cos\phi, \\ \theta(0) &= \theta_0 \quad \text{e} \quad \phi(0) = \phi_0. \end{aligned} \quad (\text{D.24})$$

Eliminando-se dt nas 2 equações diferenciais de (D.24), resulta:

$$\frac{d\theta}{\operatorname{tg}\theta} = \operatorname{tg}\phi d\phi. \quad (\text{D.25})$$

Integrando-se (D.25) e aplicando-se as condições iniciais, obtêm-se:

$$\operatorname{sen}\theta \cos\phi = \operatorname{sen}\theta_0 \cos\phi_0. \quad (\text{D.26})$$

Considerando-se a definição de $d(\cos\theta)/dt$ e usando-se a primeira equação de (D.24), resulta:

$$\frac{d(\cos\theta)}{dt} = \omega_1 \operatorname{sen}\theta \operatorname{sen}\phi. \quad (\text{D.27})$$

Derivando-se em relação ao tempo a expressão (D.27) e usando-se as 2 equações diferenciais de (D.24), obtêm-se:

$$\frac{d^2(\cos\theta)}{dt^2} = -\omega_1^2 \cos\theta. \quad (\text{D.28})$$

A equação (D.28) é complementada pelas seguintes condições iniciais:

$$\cos\theta(0) = \cos\theta_0, \quad (\text{D.29})$$

$$\frac{d(\cos\theta)}{dt}(0) = \omega_1 \operatorname{sen}\theta_0 \operatorname{sen}\phi_0.$$

Aplicando-se as condições iniciais (D.29) na solução geral de (D.28), resulta:

$$\cos\theta = \cos\theta_0 \cos\omega_1 t + \operatorname{sen}\theta_0 \operatorname{sen}\phi_0 \operatorname{sen}\omega_1 t. \quad (\text{D.30})$$

Considerando-se a definição de $d(\operatorname{tg}\phi)/dt$ e usando-se a segunda equação de (D.24), resulta:

$$\frac{d(\operatorname{tg}\phi)}{dt} = -\frac{\omega_1}{\operatorname{tg}\theta \cos\phi}. \quad (\text{D.31})$$

Derivando-se em relação ao tempo a expressão (D.31) e usando-se as 2 equações diferenciais de (D.24), obtêm-se:

$$\frac{d^2(\operatorname{tg}\phi)}{dt^2} = -\omega_1^2 \operatorname{tg}\phi. \quad (\text{D.32})$$

A equação (D.32) é complementada pelas seguintes condições iniciais:

$$\begin{aligned} \operatorname{tg} \phi(0) &= \operatorname{tg} \phi_0, \\ \frac{d(\operatorname{tg} \phi)}{dt}(0) &= -\frac{\omega_1}{\operatorname{tg} \theta_0 \cos \phi_0}. \end{aligned} \quad (\text{D.33})$$

Aplicando-se as condições iniciais (D.33) na solução geral de (D.32), resulta:

$$\operatorname{tg} \phi = \operatorname{tg} \phi_0 \cos \omega_1 t - \frac{\operatorname{sen} \omega_1 t}{\operatorname{tg} \theta_0 \cos \phi_0}, \quad (\text{D.34})$$

que conjuntamente com (D.26) e (D.30), completam a solução de (D.24).

$$(ii) \mathbf{B} = B_2 \mathbf{e}'_2 \quad (\omega_2 = -\gamma B_2)$$

Considerando-se $\omega_1 = \omega_3 = 0$ no sistema de equações (D.23), obtêm-se:

$$\begin{aligned} \frac{d\theta}{dt} &= \omega_2 \cos \phi, \\ \frac{d\phi}{dt} &= -\omega_2 \cot \theta \operatorname{sen} \phi, \\ \theta(0) &= \theta_0 \quad \text{e} \quad \phi(0) = \phi_0. \end{aligned} \quad (\text{D.35})$$

Eliminando-se dt nas 2 equações diferenciais de (D.35), resulta:

$$\frac{d\theta}{\operatorname{tg} \theta} = -\frac{d\phi}{\operatorname{tg} \phi}. \quad (\text{D.36})$$

Integrando-se (D.36) e aplicando-se as condições iniciais, obtêm-se:

$$\operatorname{sen} \theta \operatorname{sen} \phi = \operatorname{sen} \theta_0 \operatorname{sen} \phi_0. \quad (\text{D.37})$$

Considerando-se a definição de $d(\cos \theta) / dt$ e usando-se a primeira equação de (D.35), resulta:

$$\frac{d(\cos \theta)}{dt} = -\omega_2 \operatorname{sen} \theta \cos \phi. \quad (\text{D.38})$$

Derivando-se em relação ao tempo a expressão (D.38) e usando-se as 2 equações diferenciais de (D.35), obtêm-se:

$$\frac{d^2(\cos\theta)}{dt^2} = -\omega_2^2 \cos\theta. \quad (\text{D.39})$$

A equação (D.39) é complementada pelas seguintes condições iniciais:

$$\cos\theta(0) = \cos\theta_0, \quad (\text{D.40})$$

$$\frac{d(\cos\theta)}{dt}(0) = -\omega_2 \sin\theta_0 \cos\phi_0.$$

Aplicando-se as condições iniciais (D.40) na solução geral de (D.39), resulta:

$$\cos\theta = \cos\theta_0 \cos\omega_2 t - \sin\theta_0 \cos\phi_0 \sin\omega_2 t. \quad (\text{D.41})$$

Considerando-se a definição de $d(\cot\phi)/dt$ e usando-se a segunda equação de (D.35), resulta:

$$\frac{d(\cot\phi)}{dt} = \frac{\omega_2}{\text{tg}\theta \sin\phi}. \quad (\text{D.42})$$

Derivando-se em relação ao tempo a expressão (D.42) e usando-se as 2 equações diferenciais de (D.35), obtêm-se:

$$\frac{d^2(\cot\phi)}{dt^2} = -\omega_2^2 \cot\phi. \quad (\text{D.43})$$

A equação (D.43) é complementada pelas seguintes condições iniciais:

$$\cot\phi(0) = \cot\phi_0, \quad (\text{D.44})$$

$$\frac{d(\cot\phi)}{dt}(0) = \frac{\omega_2}{\text{tg}\theta_0 \sin\phi_0}.$$

Aplicando-se as condições iniciais (D.44) na solução geral de (D.43), resulta:

$$\cot\phi = \cot\phi_0 \cos\omega_2 t + \frac{\sin\omega_2 t}{\text{tg}\theta_0 \sin\phi_0}, \quad (\text{D.45})$$

que conjuntamente com (D.37) e (D.41), completam a solução de (D.35).

$$(iii) \mathbf{B} = B_3 \mathbf{e}_3' \quad (\omega_3 = -\gamma B_3)$$

Considerando-se $\omega_1 = \omega_2 = 0$ no sistema de equações (D.23), obtêm-se:

$$\begin{aligned} \frac{d\theta}{dt} &= 0, \\ \frac{d\phi}{dt} &= \omega_3, \\ \theta(0) &= \theta_0 \quad \text{e} \quad \phi(0) = \phi_0. \end{aligned} \tag{D.46}$$

Com a primeira equação de (D.46) e usando-se a condição inicial, obtêm-se:

$$\theta = \theta_0. \tag{D.47}$$

Com a segunda equação de (D.46) e usando-se a condição inicial, obtêm-se:

$$\phi = \phi_0 + \omega_3 t. \tag{D.48}$$

A solução deste caso pode ser obtida diretamente da solução geral, como apresentado em (D.18), e também considerando-se conjuntamente a interpretação de que o vetor \mathbf{J} precessiona em torno do vetor campo magnético \mathbf{B} .

Na tabela D.1 apresenta-se um resumo com os resultados obtidos para os 3 casos analisados.

Tabela D.1. Parâmetros da expressão (D.19) usados para determinação da evolução temporal do vetor J .

B	Parâmetros
$B_1 e'_1$	$\cos \theta = \cos \theta_0 \cos \omega_1 t + \sin \theta_0 \sin \phi_0 \sin \omega_1 t$ $\sin \theta = (1 - \cos^2 \theta)^{1/2}$ $\cos \phi = \frac{\sin \theta_0 \cos \phi_0}{\sin \theta}$ $\sin \phi = \left(\tan \phi_0 \cos \omega_1 t - \frac{\sin \omega_1 t}{\tan \theta_0 \cos \phi_0} \right) \cos \phi$
$B_2 e'_2$	$\cos \theta = \cos \theta_0 \cos \omega_2 t - \sin \theta_0 \cos \phi_0 \sin \omega_2 t$ $\sin \theta = (1 - \cos^2 \theta)^{1/2}$ $\sin \phi = \frac{\sin \theta_0 \sin \phi_0}{\sin \theta}$ $\cos \phi = \left(\cot \phi_0 \cos \omega_2 t + \frac{\sin \omega_2 t}{\tan \theta_0 \sin \phi_0} \right) \sin \phi$
$B_3 e'_3$	$\cos \theta = \cos \theta_0$ $\sin \theta = \sin \theta_0$ $\cos \phi = \cos(\phi_0 + \omega_3 t)$ $\sin \phi = \sin(\phi_0 + \omega_3 t)$

Apêndice E

Distribuição de Lord Multivariada

E.1. Introdução

Apresenta-se uma análise da distribuição multivariada proposta por Lord (1995, 1999) para modelar a interação entre gases e superfícies nos processos de espalhamento parcialmente difusos. Nesta análise são enfocados os seguintes assuntos: definição, origem, aplicação, geometria e o método usado para geração de variáveis aleatórias.

E.2. Definição, Origem e Aplicação

A distribuição de Lord univariada, com parâmetro $0 \leq e_L \leq 1$, tem a seguinte forma (Lord, 1995):

$$f_X(x) = \frac{e_L}{\ln(1+e_L) - \ln(1-e_L)} \frac{1}{1-e_L x}, \quad (\text{E.1})$$

para $-1 \leq x \leq 1$.

Considerando-se $p(x) = f_X(x)$ pode-se verificar que a expressão (E.1) satisfaz como solução da equação diferencial de Pearson (Johnson e Kotz, 1970):

$$\frac{1}{p} \frac{dp}{dx} = - \frac{a+x}{c_0 + c_1 x + c_2 x^2}, \quad (\text{E.2})$$

para $-\infty \leq x \leq \infty$. Sendo a , c_0 , c_1 e c_2 , parâmetros, cujos valores definem a forma das distribuições que satisfazem a equação diferencial de Pearson.

As famílias de soluções da equação diferencial (E.2) são chamadas de sistemas de distribuições. O sistema (E.2) produz a estrutura para a derivação de várias distribuições importantes. Algumas distribuições muito conhecidas são membros desta família: (i) a distribuição beta chamada de Pearson Tipo I, obtida pela equação (E.2) quando as raízes da equação $c_0 + c_1 x + c_2 x^2 = 0$ são reais e com sinais opostos; (ii) a distribuição t de Student, ou Pearson Tipo VII, obtida quando as raízes da equação $c_0 + c_1 x + c_2 x^2 = 0$ são reais e com mesmos sinais; e (iii) a distribuição Pearson Tipo III obtida quando $c_2=0$ (caso particular da distribuição Pearson Tipo I), usada em inúmeras aplicações

em hidrologia. A distribuição normal também é um membro do sistema de Pearson, obtida quando $c_1=c_2=0$, mas esta distribuição não pode ser referenciada como um particular tipo porque é uma distribuição limite para todos os tipos.

Quando $a = -e_L^{-1}$, $c_0 = e_L^{-2}$, $c_1 = -2e_L^{-1}$ e $c_2 = 1$, a expressão (E.2) se reduz para:

$$\frac{1}{p} \frac{dp}{dx} = \frac{e_L}{1 - e_L x}, \quad (\text{E.3})$$

cujas soluções é a função $f_X(\mathbf{x})$ representada em (E.1).

Considerando-se a classificação das soluções da equação diferencial de Pearson, apresentada por Johnson e Kotz (1970), conclui-se que a distribuição univariada de Lord é equivalente a um modelo chamado de Pearson Tipo VIII.

Funções de distribuição multivariadas classificadas como não-elípticamente simétricas podem ser construídas através da seguinte transformação (Johnson e Kotz, 1976; Cook e Johnson, 1981):

$$f_X(\mathbf{x}) = c g[L(\mathbf{x})], \quad (\text{E.4})$$

sendo c uma constante, $g(x)$ uma função densidade univariada, e $L(\mathbf{x})$ uma função linear de \mathbf{x} .

Quando considera-se $g(x) = f_X(x)$ e $L(\mathbf{x}) = \mathbf{x} \cdot \mathbf{x}'$, onde \mathbf{x} e \mathbf{x}' são vetores situados na superfície de uma esfera de dimensão n e raio unitário, obtêm-se a distribuição de Lord multivariada:

$$f_X(\mathbf{x}) = \frac{e_L}{\ln(1 + e_L) - \ln(1 - e_L)} \frac{c}{1 - e_L \mathbf{x} \cdot \mathbf{x}'}, \quad (\text{E.5})$$

sendo \mathbf{x}' um vetor com parâmetros conhecidos.

A constante c é determinada considerando-se a definição de probabilidade:

$$c \int \dots \int f_X(\mathbf{x}) dx_1 \dots dx_n = 1. \quad (\text{E.6})$$

Geralmente representa-se a expressão (E.5), por:

$$f_X(\mathbf{x}) = M \frac{1 - e_L}{1 - e_L \mathbf{x} \cdot \mathbf{x}'}, \quad (\text{E.7})$$

sendo M definido como o valor máximo de $f_X(\mathbf{x})$. A representação definida em (E.7) é usada para geração de vetores aleatórios distribuídos segundo o modelo de Lord multivariado, através do método de aceitação-rejeição.

Lord (1995,1999) propôs a utilização da distribuição multivariada definida em (E.7) para modelar o espalhamento parcialmente difuso no processo de interação entre moléculas e superfícies. Nesta aplicação os vetores \mathbf{x}' e \mathbf{x} representam direções de reflexão de uma molécula, especular e parcialmente difusa, respectivamente. O parâmetro e_L é chamado de excentricidade elíptica. Quando $e_L = 0$ o modelo representa um processo de espalhamento totalmente difuso, e para $e_L = 1$ têm-se o caso de espalhamento puramente especular. Com a distribuição de Lord multivariada os graus de liberdade da energia de translação e da energia interna de rotação de moléculas poliatômicas podem ser modelados conjuntamente.

E.3. Geometria

A distribuição de Lord multivariada em n dimensões tem densidade constante nos pontos de intersecção entre esferas (em n dimensões) com raio unitário e hiperplanos com a seguinte forma:

$$e_L (x'_1 x_1 + \dots + x'_n x_n) = c, \quad (\text{E.8})$$

sendo c ($-e_L \leq c \leq e_L$) uma constante.

No caso bivariado existem somente pontos (no máximo 2) de igual concentração determinados pela solução do seguinte sistema de equações:

$$\begin{aligned} x_1^2 + x_2^2 &= 1, \\ x_2 &= \frac{c}{e x'_2} + x_1 \operatorname{tg} a, \end{aligned} \quad (\text{E.9})$$

sendo a o ângulo formado entre as retas $x'_1 x_1 + x'_2 x_2 = c / e_L$ e a reta $x_2 = 0$ (eixo x_1), sendo que:

$$\operatorname{tg} a = -\frac{x'_1}{x'_2} = -\frac{(1 - x'^2_2)^{1/2}}{x'_2}. \quad (\text{E.10})$$

Na figura E.1 apresenta-se os pontos de igual concentração do caso bivariado para alguns valores seleccionados de c .

No caso trivariado os pontos de igual concentração estão situados em circunferências, cujas equações são definidas pelo seguinte sistema de equações:

$$\begin{aligned} x_1^2 + x_2^2 + x_3^2 &= 1, \\ e_L(x'_1x_1 + x'_2x_2 + x'_3x_3) &= c. \end{aligned} \tag{E.11}$$

Quando **Erro! Indicador não definido.** os pontos de igual concentração estão situados em hipercircunferências.

Figura E.1. Pontos de igual concentração ($-e_L \leq c \leq e_L$) para a distribuição de Lord bivariada.

E.4. Geração de Vetores Aleatórios

Geralmente emprega-se o método de aceitação-rejeição para a geração de vetores aleatórios distribuídos segundo o modelo de Lord multivariado, empregando-se a definição (E.7). O método de aceitação-rejeição pode ser aplicado considerando-se os seguintes passos (ver detalhes no Apêndice A):

- (i) Geram-se n números aleatórios normais: z_1, \dots, z_n ; e um número aleatório uniforme u .
- (ii) Determinam-se os valores dos componentes do vetor \mathbf{x} , uniformemente distribuídos na superfície de uma esfera, em n dimensões:

$$x_j = z_j / r, \quad j = 1, \dots, n, \quad (\text{E.12})$$

sendo $r = (z_1^2 + \dots + z_n^2)^{1/2}$.

- (iii) Se $u \leq f_X(\mathbf{x}) / M$, então aceita-se o vetor \mathbf{x} , senão retorna-se ao passo (i).

Lord (1999) aplicou o modelo (E.7) definindo o vetor \mathbf{x} através de coordenadas polares esféricas usando-se a seguinte transformação:

$$\begin{aligned} x_1 &= \sin \theta_1 \cos \theta_2, \\ x_2 &= \sin \theta_1 \sin \theta_2 \cos \theta_3, \\ x_3 &= \sin \theta_1 \sin \theta_2 \sin \theta_3, \\ x_4 &= \cos \theta_1 \cos \theta_4, \\ x_5 &= \cos \theta_1 \sin \theta_4, \end{aligned} \quad (\text{E.13})$$

sendo que x_1, x_2 e x_3 , são os componentes da energia translacional e x_4 e x_5 , os componentes da energia interna de rotação de moléculas diatômicas. O determinante do Jacobiano da transformação resulta:

$$|J| = \sin^2 \theta_1 \cos \theta_1 \sin \theta_2. \quad (\text{E.14})$$

Considerando-se o vetor \mathbf{x} representado em (E.13) e a forma do Jacobiano (E.14), o método de aceitação-rejeição definido anteriormente deve ser alterado, gerando-se variáveis aleatórias para os ângulos $\theta_1, \dots, \theta_4$, por meio das seguintes expressões:

$$\begin{aligned}
\theta_1 &= \arcsen u_1^{1/3}, & 0 \leq \theta_1 \leq \pi/2, \\
\theta_2 &= \arccos(1 - 2u_2), & 0 \leq \theta_2 \leq \pi, \\
\theta_3 &= 2\pi u_3, & 0 \leq \theta_3 \leq 2\pi, \\
\theta_4 &= 2\pi u_4, & 0 \leq \theta_4 \leq 2\pi,
\end{aligned} \tag{E.15}$$

sendo u_1, \dots, u_4 números aleatórios independentes e uniformemente distribuídos entre 0 e 1.

Na análise de moléculas diatômicas com o modelo de Lord, também pode-se empregar a representação num sistema polar esférico com a seguinte forma (Kendall, 1961):

$$\begin{aligned}
x_1 &= \sen \theta_1 \sen \theta_2 \sen \theta_3 \sen \theta_4, \\
x_2 &= \cos \theta_1 \sen \theta_2 \sen \theta_3 \sen \theta_4, \\
x_3 &= \cos \theta_2 \sen \theta_3 \sen \theta_4, \\
x_4 &= \cos \theta_3 \sen \theta_4, \\
x_5 &= \cos \theta_4,
\end{aligned} \tag{E.16}$$

sendo que os ângulos são definidos nos seguintes limites: $0 \leq \theta_1 < 2\pi$ e $0 \leq \theta_2, \theta_3, \theta_4 \leq \pi$.

O determinante do Jacobiano da transformação resulta:

$$|J| = \sen \theta_2 \sen^2 \theta_3 \sen^3 \theta_4. \tag{E.17}$$

Neste caso o método de aceitação-rejeição deve ser alterado, gerando-se variáveis aleatórias para os ângulos $\theta_1, \dots, \theta_4$, por meio das seguintes expressões:

$$\begin{aligned}
\theta_1 &= 2\pi u_1, \\
\theta_2 &= \arccos(1 - 2u_2), \\
\theta_3 &= \frac{1}{2} \arcsen(\theta_3 - \pi u_3), \\
\theta_4 &= \arccos\left[\frac{1}{3}(\cos^3 \theta_4 - 4u_4 + 2)\right].
\end{aligned} \tag{E.18}$$

As variáveis aleatórias θ_3 e θ_4 podem ser geradas por algum processo iterativo (método geral de iteração ou o método de Newton-Raphson) ou por aceitação-rejeição (Nachtsheim e Johnson, 1988).

Apêndice F

Algoritmo Genético

F.1. Introdução

Algoritmos genéticos são métodos de otimização inspirados nos mecanismos de evolução de populações de seres vivos. O nome é derivado da habilidade do algoritmo para simular o processo de criação da vida e através da adaptação ao meio ambiente. Os algoritmos genéticos tem sido aplicados com sucesso numa grande variedade de problemas (Sutton e Boyden, 1994; Zeiri, 1995; Cao e outros, 2000; Reed e outros, 2000). Os algoritmos genéticos são considerados meta-heurísticos, e diferem dos tradicionais métodos de otimização em 4 importantes aspectos: (i) usam um código para as variáveis de controle (geralmente correntes de bits chamados de genes) em vez das próprias variáveis; (ii) pesquisam a solução em uma população, ao invés de pesquisar individualmente; (iii) usam somente a informação da função objetivo e não as suas derivadas; e (iv) usam regras de transição probabilísticas e não determinísticas. Neste apêndice apresenta-se o algoritmo genético aplicado para calibrar os parâmetros do modelo matemático adotado para representar a interação entre gases e superfícies nos processos de espalhamento parcialmente difusos (capítulos 3 e 4, desta tese).

F.2. Descrição do Algoritmo Genético

O problema de otimização examinado neste apêndice consiste em minimizar uma função $f(\mathbf{x})$, sendo \mathbf{x} um vetor com dimensão p , cujos componentes estão compreendidos em intervalos finitos: $a_i \leq x_i \leq b_i$, $i=1,...,p$. Para aplicar o algoritmo genético o vetor \mathbf{x} é transformado numa corrente de bits, usando-se a seguinte expressão:

$$z = \sum_{i=1}^p \left\lfloor \frac{x_i - a_i}{b_i - a_i} (2^{t-1} - 1) + \frac{1}{2} \right\rfloor 2^{(i-1)t}, \quad (\text{F.1})$$

sendo t o número de bits considerado para representar cada um dos componentes do vetor \mathbf{x} , e z é uma variável binária com $s=pt$ bits. Computacionalmente a variável z pode ser representada em um vetor com p números inteiros que ocupam $t/8$ bytes (geralmente $t=32$ bits).

Conhecendo-se a variável z pode-se determinar os componentes do vetor \mathbf{x} , usando-se a seguinte expressão:

$$x_i = a_i + (b_i - a_i) \frac{\left\lfloor z / 2^{(i-1)t} \right\rfloor \bmod 2^t}{2^{t-1} - 1}, \quad i=1, \dots, p. \quad (\text{F.2})$$

O algoritmo genético pode ser aplicado considerando-se os seguintes passos:

(i) Gera-se aleatoriamente uma população z_j ($j=1, \dots, n$), sendo n o tamanho da população. Parte desta população (30%) geralmente é escolhida de forma que a função objetivo seja inferior a um limite máximo que deve ser previamente estabelecido. Para cada valor de z_j , pode-se determinar x_j usando-se a expressão (F.2).

(ii) A população deve ser classificada em ordem crescente em função dos valores da função objetivo $f(x_j)$, $j=1, \dots, n$. Para cada elemento da população associa-se uma probabilidade, estimada por:

$$p(x_j) = \frac{[(n-j+1)/f(x_j)]^2}{S}, \quad j=1, \dots, n, \quad (\text{F.3})$$

sendo que: $f(x_{j-1}) \leq f(x_j)$, $j=2, \dots, n$; e $S = \sum_{j=1}^n [(n-j+1)/f(x_j)]^2$.

Se $f(x_1)$ é inferior a um limite mínimo aceitável o processo iterativo é encerrado, adotando-se como solução o vetor x_1 ; e se não existe melhoria na função objetivo após um certo número de iterações, considera-se a população atual como ótima.

(iii) Uma nova população é formada a partir da população existente por meio de 3 processos:

Reprodução: Usando-se a distribuição de probabilidades discreta definida em (F.3) sorteiam-se aleatoriamente n valores x'_j ($j=1, \dots, n$). Através da expressão (F.1) determinam-se as variáveis z'_j correspondentes.

Recombinação: Sorteiam-se aleatoriamente r pares de elementos da população. Geralmente adota-se r como um percentual de n , por exemplo: $r=0.6n$. Considera-se que cada par de elementos pode acasalar-se uma vez. Para cada par de variáveis sorteadas escolhe-se aleatoriamente um bit m compreendido entre 1 e s . Por exemplo, considerando-se que um par de elementos é constituído pelas variáveis z'_7 e z'_{31} , a recombinação é realizada transferindo-se o conteúdo dos primeiros 10 bits (neste caso $m=10$) de z'_7 para z'_{31} , e de z'_{31} para z'_7 :

Antes da recombinação:	z'_7	0011011101 00111...01111010111111
	z'_{31}	0111101110 01101...101100001110010

Tabela F.1. Funções de teste de DeJong (Lacerda e Carvalho, 1999).

Função	Limites	Observações
$x_1^2 + x_2^2 + x_3^2$	$-5.12 \leq x_1, x_2, x_3 \leq 5.12$	
$100(x_1^2 - x_2)^2 + (1 - x_1)^2$	$-2.048 \leq x_1, x_2 \leq 2.048$	
$\sum_{i=1}^5 \left\lfloor x_i + \frac{1}{2} \right\rfloor$	$-5.12 \leq x_i \leq 5.12$ $i=1, \dots, 25$	
$\sum_{i=1}^{30} i x_i^4 + \eta$	$-1.28 \leq x_i \leq 1.28$ $i=1, \dots, 30$	η é um número aleatório normal com média 0 e variância unitária.
$0.002 + \sum_{j=1}^{25} \frac{1}{j + (x_1 - a_{1j})^6 + (x_2 - a_{2j})^6}$	$-65.536 \leq x_1, x_2 \leq 65.536$	$a_{1j} = a_{2j} = 10$ $j=1, \dots, 25$

Apêndice G

Análise Estatística dos Resultados das Simulações do Fluxo de Massa do N_2/Au

Apresenta-se uma análise estatística dos resultados obtidos para 10^8 moléculas simuladas (N_2/Au) para um campo magnético igual a 0.75 T, aplicado independentemente em cada uma das 3 orientações, e também para o campo nulo. O problema investigado, o método de simulação e a nomenclatura empregada, estão descritos no capítulo 4 desta tese. Os resultados analisados foram determinados considerando-se os parâmetros: e **Erro! Indicador não definido.** 0.2, $\alpha_T = 0.2$, $\alpha_R = 0.2$, e $\alpha_{RO} = 0.6$.

Para cada molécula simulada são determinados 7 resultados binários. São realizadas simulações com 3 orientações para o campo magnético \mathbf{B} (**Erro! Indicador não definido.**0), obtendo-se em cada caso 2 resultados: $M_1(\mathbf{B})$ e $M_2(\mathbf{B})$; e 1 para o campo nulo $B=0$: $M(0)$. Os resultados das simulações foram classificados em quatro grupos: (i) moléculas com 7 resultados nulos ($g=0$ ou $s=0$); (ii) moléculas com 7 resultados iguais a 1 ($g=1$); (iii) moléculas com 1 a 6 resultados iguais a 1 ($g=2$); e (iv) moléculas com 1 a 7 resultados iguais a 1 ($g=3$ ou $s=1$).

Na tabela G.1 apresentam-se os elementos necessários para determinação da seguinte relação:

$$\frac{\delta\Phi(\mathbf{B})}{\Phi} = \frac{M_1(\mathbf{B}) + M_2(\mathbf{B})}{2M(0)} - 1. \quad (G.1)$$

Na tabela G.2 apresentam-se os seguintes parâmetros, para cada grupo e variável de inicialização molecular: número de moléculas no grupo (Ng); média da variável no grupo (med); desvio padrão da variável no grupo (dps); e coeficiente de assimetria ($cass$).

Tabela G.1. Resultados obtidos para $\delta\Phi(\mathbf{B})/\Phi$ ($B=0.75T$).

Orientação	$M(0)$ ou $M_1(\mathbf{B})$	$M_2(\mathbf{B})$	$10^6 \delta\Phi(\mathbf{B})/\Phi$
\hat{x}	6185546		
\hat{y}	6185443	6186274	50.52
\hat{z}	6184499	6187950	109.68
	6185406	6184840	-68.39

Tabela G.2. Parâmetros para cada variável e grupo.

<i>g</i>	Ordem	Variável	<i>Ng</i>	<i>med</i>	<i>dpg</i>	<i>cass</i>
0	1	<i>y</i>	88204865	0.499999	0.288828	0.000013
1	1	<i>y</i>	2374927	0.500184	0.279873	-0.001014
2	1	<i>y</i>	9420208	0.499972	0.289400	0.000141
3	1	<i>y</i>	11795135	0.500015	0.287507	-0.000097
0	2	<i>z</i>	88204865	0.499973	0.288913	0.000039
1	2	<i>z</i>	2374927	0.499945	0.287224	-0.000139
2	2	<i>z</i>	9420208	0.500051	0.286768	-0.000176
3	2	<i>z</i>	11795135	0.500030	0.286860	-0.000169
0	3	<i>C_x</i>	88204865	0.786951	0.598917	1.009339
1	3	<i>C_x</i>	2374927	0.895308	0.635689	0.873218
2	3	<i>C_x</i>	9420208	0.874365	0.625267	0.898240
3	3	<i>C_x</i>	11795135	0.878582	0.627435	0.893361
0	4	<i>C_y</i>	88204865	-0.000057	1.000755	-0.000262
1	4	<i>C_y</i>	2374927	-0.000092	0.990138	0.002047
2	4	<i>C_y</i>	9420208	0.000367	0.995461	0.000886
3	4	<i>C_y</i>	11795135	0.000274	0.994392	0.001119
0	5	<i>C_z</i>	88204865	0.000003	1.010860	-0.000316
1	5	<i>C_z</i>	2374927	0.000103	0.926126	-0.001429
2	5	<i>C_z</i>	9420208	-0.000251	0.911827	0.000621
3	5	<i>C_z</i>	11795135	-0.000180	0.914724	0.000199
0	6	<i>E_R</i>	88204865	0.999118	0.999547	2.000675
1	6	<i>E_R</i>	2374927	0.979479	0.989695	2.024436
2	6	<i>E_R</i>	9420208	1.013022	1.005368	1.983358
3	6	<i>E_R</i>	11795135	1.006268	1.002322	1.991400
0	7	Erro! Indicador não definido.				88204865
0.499946	0.288604	-0.000008				
1	7	Erro! Indicador não definido.				2374927
0.500063	0.288012	-0.000991				
2	7	Erro! Indicador não definido.				9420208
0.499913	0.289488	0.000304				
3	7	Erro! Indicador não definido.				11795135
0.499943	0.289192	0.000044				
0	8	Erro! Indicador não definido.				88204865
0.500004	0.288672	-0.000003				
1	8	Erro! Indicador não definido.				2374927
0.500311	0.288757	-0.000397				
2	8	Erro! Indicador não definido.				9420208
0.499898	0.288697	-0.000045				
3	8	Erro! Indicador não definido.				11795135
0.499981	0.288709	-0.000116				
0	9	cosErro! Indicador não definido.				88204865
0.493068	0.287667	0.023375				
1	9	cosErro! Indicador não definido.				2374927
0.556219	0.293793	-0.199404				
2	9	cosErro! Indicador não definido.				9420208
0.549976	0.291686	-0.182664				

	3	9	cos	Erro! Indicador não definido.			11795135
0.551233	0.292122	-0.185925					
	0	10	<i>E</i>	88204865	2.499789	1.581267	1.264598
	1	10	<i>E</i>	2374927	2.501360	1.581868	1.263900
	2	10	<i>E</i>	9420208	2.501945	1.581920	1.261282
	3	10	<i>E</i>	11795135	2.501827	1.581909	1.261809

Quando considera-se uma amostra u_1, \dots, u_n , os parâmetros: *med*, *dpd* e *cass*, podem ser estimados usando-se as seguintes expressões (Kendall e Stuart, 1969):

$$med = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n u_i, \quad (G.2)$$

$$dpd = \left[\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (u_i - med)^2 \right]^{1/2}, \quad (G.3)$$

$$cass = \frac{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (u_i - med)^3}{dpd^3}. \quad (G.4)$$

Na tabela G.3 apresentam-se os resultados dos testes de diferenças de médias inter-grupos e para cada variável. A estatística *Z* do teste é estimada por:

$$Z = \frac{|X_1 - X_2|}{(S_1^2 / N_1 + S_2^2 / N_2)^{1/2}}, \quad (G.5)$$

sendo que X_i , S_i^2 e N_i , $i=1,2$, representam, respectivamente: a média (*med*) de uma das variáveis analisadas, a variância (dpd^2) e o número de valores, em cada um dos dois grupos em que aplica-se o teste de diferença de médias. O teste também pode ser interpretado pelo nível de significância **Erro! Indicador não definido.**:

$$P[-Z \leq z \leq Z] = 1 - \alpha, \quad (G.6)$$

determinado através da distribuição Gaussiana de probabilidades. Os parâmetros necessários para determinação da estatística (G.6) são apresentados na tabela G.2. Interpreta-se o resultado do teste considerando-se que quanto maior o valor de *Z* (e mais próximo de 1 o valor de **Erro! Indicador não definido.**) resulta numa maior diferença entre as médias das amostras comparadas.

Com os resultados do teste de diferença de médias pode-se verificar que as variáveis que apresentam maiores diferenças (quando comparadas com os grupos identificados por g) são C_x (componente da velocidade na direção do eixo x), E_R (energia rotacional) e o **cosErro! Indicador não definido.** (co-seno do ângulo entre C_x e a velocidade total da molécula). Nas figuras G.1 e G.2 apresentam-se os gráficos para as distribuições densidades de probabilidades discretas de $C_x / (kT / m)^{1/2}$ e de **cosErro! Indicador não definido.**, respectivamente. Através da análise da figura G.2 ficam evidentes as diferenças existentes entre as distribuições para **cosErro! Indicador não definido.**. Na tabela G.4 são apresentadas as médias das variáveis C_x , E_R e **cosErro! Indicador não definido.** para cada um dos 128 grupos de resultados obtidos, e para cada orientação do campo magnético e respectivas simetrias.

Com os dados classificados no grupo $s=1$, que foram usados para elaborar o gráfico da figura G.2, ajustou-se o modelo parabólico (4.61). Os parâmetros resultantes são os seguintes: $a_0 = 0.7102758$, $a_1 = 0.5736704$, $a_2 = -0.8092897$ e $a_3 = 0.5253435$. A qualidade dos parâmetros foi certificada através do cálculo do coeficiente de correlação do ajuste, que resultou como 0.9999713.

Tabela G.3. Resultados dos testes de diferenças de médias.

		g	g	Ordem	Variável	Z	1Erro! Indicador não definido.
		-	-	-	-	-	-
0.61621	0.731122	0	1	1	y	1.00257	0.841967
		0	1	2	z	0.14681	0.558360
		0	1	3	C_x	259.60320	1.000000
		0	1	4	C_y	0.05444	0.521707
		0	1	5	C_z	0.16309	0.564777
		0	1	6	E_R	30.16812	1.000000
		0	1	7	Erro! Indicador não definido.		
		0	1	8	Erro! Indicador não definido.		1.61813
		0	1	9	cosErro! Indicador não definido.		327.06261
		0	1	10	E	1.51014	0.934496
0.947183	1.000000	0	1	11	C	1.56728	0.941475
		0	2	1	y	0.27729	0.609220
		0	2	2	z	0.80255	0.788882
		0	2	3	C_x	409.49475	1.000000
		0	2	4	C_y	1.24123	0.892739
		0	2	5	C_z	0.80498	0.789584

Tabela G.3. Resultados dos testes de diferenças de médias. Continuação.

	<i>g</i>	<i>g</i>	Ordem	Variável	<i>Z</i>	1	Erro! Indicador não
definido.	<i>Erro! Indicador não definido.</i>						
		0	3	6	<i>E_R</i>	23.01670	1.000000
		0	3	7	Erro! Indicador não definido.		
0.03183	0.512695						
		0	3	8	Erro! Indicador não definido.		
0.598976							0.25070
		0	3	9	<i>cos</i>	Erro! Indicador não definido.	
1.000000							643.38520
		0	3	10	<i>E</i>	4.15526	0.999984
		0	3	11	<i>C</i>	4.25922	0.999990
		1	2	1	<i>y</i>	1.03686	0.850098
		1	2	2	<i>z</i>	0.51167	0.695560
		1	2	3	<i>C_x</i>	45.52270	1.000000
		1	2	4	<i>C_y</i>	0.63802	0.738271
		1	2	5	<i>C_z</i>	0.52795	0.701234
		1	2	6	<i>E_R</i>	46.52678	1.000000
		1	2	7	Erro! Indicador não definido.		
0.762734							0.71512
		1	2	8	Erro! Indicador não definido.		
0.975520							1.96894
		1	2	9	<i>cos</i>	Erro! Indicador não definido.	
1.000000							29.30929
		1	2	10	<i>E</i>	0.50906	0.694644
		1	2	11	<i>C</i>	0.50002	0.691470
		1	3	1	<i>y</i>	0.84736	0.801601
		1	3	2	<i>z</i>	0.41715	0.661715
		1	3	3	<i>C_x</i>	37.07548	1.000000
		1	3	4	<i>C_y</i>	0.52040	0.698608
		1	3	5	<i>C_z</i>	0.43002	0.666410
		1	3	6	<i>E_R</i>	37.97572	1.000000
		1	3	7	Erro! Indicador não definido.		
0.720147							0.58328
		1	3	8	Erro! Indicador não definido.		
0.945792							1.60535
		1	3	9	<i>cos</i>	Erro! Indicador não definido.	
1.000000							23.88565
		1	3	10	<i>E</i>	0.41506	0.660952
		1	3	11	<i>C</i>	0.40770	0.658252
		2	3	1	<i>y</i>	0.33880	0.632621
		2	3	2	<i>z</i>	0.17139	0.568041
		2	3	3	<i>C_x</i>	15.41033	1.000000
		2	3	4	<i>C_y</i>	0.21266	0.584204
		2	3	5	<i>C_z</i>	0.17861	0.570877
		2	3	6	<i>E_R</i>	15.39412	1.000000
		2	3	7	Erro! Indicador não definido.		
0.23840	0.594215						

Figura G.1. Função densidade de probabilidade discreta de $V_x / (kT / m)^{1/2}$.

Figura G.2. Função densidade de probabilidade discreta de \cos *Erro! Indicador não definido..*

Tabela G.4. Média das variáveis C_x , E_R e $\cos\chi$ para cada um dos 128 grupos de resultados obtidos para cada orientação e simetrias.

$B=0$ $B_x=0.75$ $B_y=0.75$ $B_z=0.75$								Ng	Cx	Er	$\cos\theta$
Grupo	-----										
Indicador não definido.	1	2	1	3	1	4	1				
0	0	0	0	0	0	0	0	88204865	0.786951	0.999118	0.493068
1	1	0	0	0	0	0	0	495822	0.875272	1.011125	0.550347
2	0	1	0	0	0	0	0	212330	0.849508	1.062424	0.546071
3	1	1	0	0	0	0	0	33207	0.853847	1.067339	0.546510
4	0	0	1	0	0	0	0	223597	0.845126	1.063565	0.542420
5	1	0	1	0	0	0	0	27613	0.859980	1.039068	0.549293
6	0	1	1	0	0	0	0	566722	0.885877	0.987366	0.552266
7	1	1	1	0	0	0	0	142224	0.888609	0.982935	0.553676
8	0	0	0	1	0	0	0	459232	0.868070	1.018992	0.548046
9	1	0	0	1	0	0	0	85330	0.869794	1.022940	0.547380
10	0	1	0	1	0	0	0	50397	0.844242	1.084447	0.544095
11	1	1	0	1	0	0	0	15633	0.829660	1.094916	0.538961
12	0	0	1	1	0	0	0	37153	0.860971	1.046487	0.546657
13	1	0	1	1	0	0	0	10205	0.862335	1.044441	0.544060
14	0	1	1	1	0	0	0	158308	0.889777	0.985351	0.552032
15	1	1	1	1	0	0	0	67553	0.885032	0.983039	0.549558
16	0	0	0	0	1	0	0	869961	0.866468	0.988016	0.539485
17	1	0	0	0	1	0	0	72148	0.883103	1.010772	0.554677
18	0	1	0	0	1	0	0	34211	0.869119	1.039550	0.550481
19	1	1	0	0	1	0	0	9101	0.859471	1.054368	0.551725
20	0	0	1	0	1	0	0	50459	0.843560	1.095652	0.545159
21	1	0	1	0	1	0	0	9700	0.851766	1.069966	0.554330
22	0	1	1	0	1	0	0	110635	0.893810	0.995510	0.558968
23	1	1	1	0	1	0	0	40774	0.901722	0.984095	0.561945
24	0	0	0	1	1	0	0	403053	0.887820	0.991676	0.554763
25	1	0	0	1	1	0	0	117948	0.890868	0.987995	0.555080
26	0	1	0	1	1	0	0	33898	0.877697	1.032185	0.555133
27	1	1	0	1	1	0	0	15511	0.885985	1.030886	0.560810
28	0	0	1	1	1	0	0	33832	0.875723	1.039802	0.555466
29	1	0	1	1	1	0	0	13263	0.881821	1.033767	0.560391
30	0	1	1	1	1	0	0	319596	0.896654	0.989731	0.557446
31	1	1	1	1	1	0	0	175718	0.899684	0.981689	0.558762
32	0	0	0	0	0	1	0	158221	0.849290	1.067686	0.545109
33	1	0	0	0	0	1	0	81556	0.824421	1.097849	0.536698
34	0	1	0	0	0	1	0	15231	0.843371	1.081612	0.541383
35	1	1	0	0	0	1	0	17586	0.809708	1.143664	0.532324
36	0	0	1	0	0	1	0	18550	0.825168	1.099841	0.540201
37	1	0	1	0	0	1	0	16888	0.800856	1.120786	0.534102
38	0	1	1	0	0	1	0	18444	0.872686	1.020372	0.556295
39	1	1	1	0	0	1	0	19867	0.856453	1.041068	0.547557
40	0	0	0	1	0	1	0	21867	0.844945	1.064786	0.539512
41	1	0	0	1	0	1	0	22511	0.823177	1.129577	0.531931
42	0	1	0	1	0	1	0	6304	0.834132	1.135239	0.535819
43	1	1	0	1	0	1	0	31616	0.772373	1.218730	0.513147
44	0	0	1	1	0	1	0	5762	0.826195	1.074983	0.545509
45	1	0	1	1	0	1	0	7256	0.821662	1.130861	0.541281
46	0	1	1	1	0	1	0	8831	0.879876	1.030963	0.556415

Tabela G.4. Média das variáveis C_x , E_R e $\cos\chi$ para cada um dos 128 grupos de resultados obtidos para cada orientação e simetrias. Continuação.

$B=0 \quad B_x=0.75 \quad B_y=0.75 \quad B_z=0.75$								Ng	Cx	Er	$\cos\theta$
Grupo	-----										
Indicador não definido.	1	2	1	3	1	4	1				
-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
47	1	1	1	1	0	1	0	21412	0.849094	1.053049	0.541491
48	0	0	0	0	1	1	0	23464	0.843683	1.078605	0.549649
49	1	0	0	0	1	1	0	17979	0.832687	1.094817	0.546984
50	0	1	0	0	1	1	0	4416	0.846714	1.126472	0.541262
51	1	1	0	0	1	1	0	6374	0.813718	1.143490	0.527888
52	0	0	1	0	1	1	0	9517	0.797165	1.188663	0.547573
53	1	0	1	0	1	1	0	20086	0.773210	1.214752	0.547324
54	0	1	1	0	1	1	0	7295	0.876562	1.063900	0.563259
55	1	1	1	0	1	1	0	12445	0.846917	1.081017	0.552254
56	0	0	0	1	1	1	0	16008	0.864322	1.039761	0.551574
57	1	0	0	1	1	1	0	18786	0.853549	1.069543	0.547459
58	0	1	0	1	1	1	0	4504	0.883401	1.054251	0.561669
59	1	1	0	1	1	1	0	19044	0.811399	1.143637	0.526680
60	0	0	1	1	1	1	0	7618	0.823924	1.140815	0.553201
61	1	0	1	1	1	1	0	11778	0.830878	1.136765	0.554894
62	0	1	1	1	1	1	0	16086	0.890362	1.025688	0.562013
63	1	1	1	1	1	1	0	47859	0.874930	1.066382	0.556601
64	0	0	0	0	0	0	1	203742	0.830084	1.098772	0.539074
65	1	0	0	0	0	0	1	42212	0.871074	1.034558	0.552553
66	0	1	0	0	0	0	1	26674	0.799622	1.154371	0.542894
67	1	1	0	0	0	0	1	10703	0.810258	1.137684	0.542902
68	0	0	1	0	0	0	1	39488	0.793073	1.152679	0.518838
69	1	0	1	0	0	0	1	5909	0.880171	1.040398	0.549697
70	0	1	1	0	0	0	1	24840	0.859294	1.049310	0.548948
71	1	1	1	0	0	0	1	15197	0.883141	1.015202	0.555987
72	0	0	0	1	0	0	1	28280	0.826929	1.102990	0.543128
73	1	0	0	1	0	0	1	11246	0.862596	1.027355	0.550747
74	0	1	0	1	0	0	1	24797	0.772094	1.213371	0.541679
75	1	1	0	1	0	0	1	8218	0.819570	1.138751	0.550068
76	0	0	1	1	0	0	1	7567	0.834534	1.129524	0.537302
77	1	0	1	1	0	0	1	4171	0.841094	1.085989	0.541015
78	0	1	1	1	0	0	1	14475	0.840137	1.064165	0.541038
79	1	1	1	1	0	0	1	14739	0.870994	1.032063	0.552801
80	0	0	0	0	1	0	1	33788	0.826915	1.098231	0.537240
81	1	0	0	0	1	0	1	8845	0.878170	1.006161	0.555557
82	0	1	0	0	1	0	1	6620	0.816458	1.108406	0.538614
83	1	1	0	0	1	0	1	3776	0.841258	1.045673	0.547336
84	0	0	1	0	1	0	1	29746	0.775382	1.204601	0.515480
85	1	0	1	0	1	0	1	2972	0.852739	1.028482	0.542040
86	0	1	1	0	1	0	1	12114	0.844656	1.101783	0.546229
87	1	1	1	0	1	0	1	9238	0.873927	1.039823	0.555463
88	0	0	0	1	1	0	1	19195	0.865634	1.053338	0.553284
89	1	0	0	1	1	0	1	12393	0.891455	1.019273	0.559056
90	0	1	0	1	1	0	1	9136	0.816868	1.110370	0.535227
91	1	1	0	1	1	0	1	7430	0.856680	1.065315	0.549999
92	0	0	1	1	1	0	1	8863	0.820697	1.139211	0.532133
93	1	0	1	1	1	0	1	5890	0.868761	1.047807	0.552661

Tabela G.4. Média das variáveis C_x , E_R e $\cos\chi$ para cada um dos 128 grupos de resultados obtidos para cada orientação e simetrias. Continuação.

<div><div>$B=0$</div><div>$B_x=0.75$</div><div>$B_y=0.75$</div><div>$B_z=0.75$</div></div>								Ng	C_x	E_R	$\cos\text{Erro!}$
Grupo											
<i>Indicador não definido.</i>											
	1	2	1	3	1	4	1				
94	0	1	1	1	1	0	1	26520	0.864428	1.075116	0.553935
95	1	1	1	1	1	0	1	35811	0.883336	1.015382	0.558895
96	0	0	0	0	0	1	1	452707	0.888758	0.983599	0.553538
97	1	0	0	0	0	1	1	454375	0.890974	0.983434	0.553908
98	0	1	0	0	0	1	1	20536	0.877240	1.011657	0.553269
99	1	1	0	0	0	1	1	31135	0.882980	1.014934	0.556561
100	0	0	1	0	0	1	1	22384	0.876778	1.027196	0.551862
101	1	0	1	0	0	1	1	30143	0.880677	1.004421	0.554440
102	0	1	1	0	0	1	1	133054	0.890128	0.986894	0.554201
103	1	1	1	0	0	1	1	260285	0.892521	0.978541	0.555194
104	0	0	0	1	0	1	1	67647	0.885679	0.980409	0.551373
105	1	0	0	1	0	1	1	110397	0.891759	0.978315	0.552457
106	0	1	0	1	0	1	1	8685	0.877867	1.031852	0.551749
107	1	1	0	1	0	1	1	28626	0.870260	1.032463	0.549058
108	0	0	1	1	0	1	1	9208	0.862180	1.029050	0.547006
109	1	0	1	1	0	1	1	22830	0.873069	1.010538	0.547748
110	0	1	1	1	0	1	1	58706	0.883777	0.984124	0.550535
111	1	1	1	1	0	1	1	356981	0.879591	0.959223	0.542827
112	0	0	0	0	1	1	1	66392	0.890622	0.995973	0.557899
113	1	0	0	0	1	1	1	94392	0.898975	0.986453	0.559276
114	0	1	0	0	1	1	1	7263	0.861939	1.057112	0.549779
115	1	1	0	0	1	1	1	16409	0.880975	1.024040	0.555246
116	0	0	1	0	1	1	1	9013	0.861357	1.075767	0.552376
117	1	0	1	0	1	1	1	18930	0.886600	1.033651	0.560074
118	0	1	1	0	1	1	1	41764	0.886847	1.021579	0.558020
119	1	1	1	0	1	1	1	129567	0.894066	1.003255	0.560087
120	0	0	0	1	1	1	1	108349	0.895559	0.983970	0.557078
121	1	0	0	1	1	1	1	243474	0.898245	0.979967	0.559016
122	0	1	0	1	1	1	1	12419	0.882318	1.033871	0.559060
123	1	1	0	1	1	1	1	55751	0.886226	1.023824	0.560286
124	0	0	1	1	1	1	1	14200	0.881779	1.042644	0.556764
125	1	0	1	1	1	1	1	53781	0.886781	1.038538	0.558749
126	0	1	1	1	1	1	1	155915	0.894750	0.989739	0.559450
127	1	1	1	1	1	1	1	2374927	0.895308	0.979479	0.556219

Na tabela G.5 apresentam-se as matrizes de coeficientes de correlações entre variáveis pertencentes a um mesmo grupo. Os grupos são identificados pela variável g . Pode-se constatar que em todos os grupos as variáveis aleatórias são independentes, justificando-se o uso de distribuições de probabilidades unidimensionais, para cada uma das variáveis aleatórias usadas para inicializar as moléculas. As correlações significativamente diferentes de zero ocorrem entre as variáveis C_x e $\cos\text{Erro! Indicador não definido.}$, cuja dependência pode ser explicada pelas relações intrínsecas existentes entre elas.

Quando consideram-se amostras para 2 variáveis: u_1, \dots, u_n e w_1, \dots, w_n , o coeficiente de correlação entre estas 2 amostras pode ser estimado por (Kendall e Stuart, 1969):

$$corr = \frac{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n [u_i - med(u)][w_i - med(w)]}{dpd(u) dpd(w)}, \quad (G.7)$$

sendo: $med(u)$ e $dpd(u)$, e $med(w)$ e $dpd(w)$, a média e o desvio padrão, respectivamente, das amostras, u_1, \dots, u_n e w_1, \dots, w_n .

Tabela G.5. Matrizes de correlações entre variáveis dentro de cada grupo.

		Variável							
<i>g</i>	<i>N_v</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>C_x</i>	<i>C_y</i>	<i>C_z</i>	<i>E_R</i>	<i>Erro! Indicador</i>	
<i>não definido.</i>		<i>Erro! Indicador não definido.</i>							
0	2	0.000121							
0	3	0.000051	0.000095						
0	4	0.001159	-0.000082	-0.000140					
0	5	-0.000042	0.005704	-0.000023	0.000188				
0	6	-0.000182	0.000057	-0.000037	0.000041	0.000276			
0	7	-0.000032	0.000096	0.000060	0.000063	-0.000078	0.000125		
0	8	-0.000049	-0.000020	-0.000031	-0.000052	-0.000041	-0.000134	-0.000092	
0	9	-0.000011	0.000036	0.766497	-0.000048	0.000001	0.000119	0.000096	-0.000038
1	2	-0.001023							
1	3	-0.000305	0.000381						
1	4	-0.019765	-0.000263	0.000105					
1	5	0.000741	-0.039834	0.000390	-0.000738				
1	6	-0.000003	0.000167	-0.001337	0.000882	0.000685			
1	7	0.000032	0.000745	0.000203	0.000458	-0.000346	0.000043		
1	8	-0.001145	-0.000805	0.000574	0.000186	-0.000090	0.000141	0.000411	
1	9	0.000630	0.000732	0.744408	-0.000475	0.000496	-0.001641	0.001047	0.001208
2	2	-0.000525							
2	3	-0.000296	0.000273						
2	4	-0.004806	0.000352	-0.000307					
2	5	-0.000088	-0.049038	0.000338	0.000212				
2	6	0.000371	0.000289	-0.000999	-0.000183	-0.000192			
2	7	0.000107	0.000243	0.000127	0.000075	0.000248	0.000400		
2	8	0.000519	0.000343	0.000053	-0.000288	0.000224	0.000040	-0.000068	
2	9	-0.000176	0.000221	0.742283	-0.000611	0.000433	-0.002872	0.000227	0.000038
3	2	-0.000623							
3	3	-0.000294	0.000293						
3	4	-0.007725	0.000229	-0.000226					
3	5	0.000077	-0.047159	0.000351	0.000020				
3	6	0.000294	0.000267	-0.001246	0.000031	-0.000017			
3	7	0.000092	0.000344	0.000145	0.000152	0.000127	0.000326		
3	8	0.000193	0.000112	0.000167	-0.000193	0.000160	0.000052	0.000029	
3	9	-0.000015	0.000324	0.742735	-0.000585	0.000447	-0.002741	0.000394	0.000280

Obs.: *N_v* - Número da variável.

Sendo - 1:y; 2:z; 3:Cx; 4:Cy; 5:Cz; 6:ER; 7:***Erro! Indicador não definido.***; 8:***Erro! Indicador não definido.***; 9:cos***Erro! Indicador não definido.***.

Apêndice H

Intervalos de Confiança para o Fluxo de Massa e de Calor

H.1. Introdução

Com o objetivo de verificar a qualidade dos resultados estimados pelo método de Monte Carlo para o fluxo de massa e de calor, apresentam-se análises comparativas em relação aos resultados experimentais, através da estimação de intervalos de confiança.

A estimação por intervalos de confiança é fundamentada no conhecimento da distribuição do estimador (Gomide, 1976). Na análise apresentada neste apêndice considera-se que os valores estimados pelo método de simulação Monte Carlo são distribuídos normalmente, com média igual ao valor estimado e variância estimada conforme o tipo de fluxo examinado. O objetivo consiste em determinar o intervalo $[a, b]$, definido pela probabilidade P :

$$P[a \leq x \leq b] = 1 - \alpha, \quad (\text{H.1})$$

onde x é o valor estimado pelo método de Monte Carlo, e α (< 1) é um valor prefixado.

Considerando-se estas hipóteses, os intervalos de confiança podem ser estimados por (Gomide, 1976):

$$\begin{aligned} a &= x - n_{1-\alpha/2} s, \\ b &= x + n_{1-\alpha/2} s, \end{aligned} \quad (\text{H.2})$$

com

$$n_{1-\alpha/2} = \Phi^{-1}(1 - \alpha/2), \quad (\text{H.3})$$

sendo s o desvio padrão da variável x , e Φ a função de distribuição acumulada normal.

As estimativas apresentadas em (H.2) são denominadas de limites de confiança de x , com probabilidade de $100(1-\alpha)\%$. Considerando-se limites de confiança com 95% de probabilidade, resulta:

$$\begin{aligned} a &= x - 1.960s, \\ b &= x + 1.960s. \end{aligned} \quad (\text{H.4})$$

Para realizar a comparação entre as estimativas obtidas pelo método de Monte Carlo em relação aos resultados experimentais, empregou-se o seguinte índice:

$$p = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n f(x_i, y_i), \quad (\text{H.5})$$

onde p é o índice em %, y identifica o resultado experimental correspondente ao valor estimado x , para cada um dos n valores experimentais existentes, e $f(x,y)$ é uma função definida por:

$$f(x, y) = \begin{cases} 0, & \text{se } d < a \text{ ou se } c > b, \\ 1, & \text{caso contrário,} \end{cases} \quad (\text{H.6})$$

onde $[c,d]$ é o intervalo em que encontra-se o valor experimental y , determinado em função da precisão dos resultados experimentais.

Nos dois itens seguintes apresentam-se as análises realizadas para o fluxo de massa e de calor, respectivamente.

H.2. Fluxo de Massa

Para o fluxo de massa são estabelecidos os intervalos de confiança para a variável:

$$x = 10^6 \delta\Phi(\mathbf{B}) / \Phi. \quad (\text{H.7})$$

Determina-se o desvio padrão s usando-se a expressão (4.50).

O intervalo $[c,d]$ é obtido considerando-se que o equipamento utilizado na determinação dos resultados experimentais permite detectar mudanças relativas nos fluxos de massa menores do que 0.00001 (Hermans e outros, 1986). Resultando:

$$\begin{aligned} c &= y - 5, \\ d &= y + 5. \end{aligned} \quad (\text{H.8})$$

Na tabela H.1 apresentam-se os valores obtidos para o índice p definido em (H.5), para cada um dos gases e direções dos campos magnéticos aplicados. Pelo índice p constata-se que os melhores resultados foram obtidos para o monóxido de carbono nas três orientações do campo magnético, e

para o nitrogênio com o campo magnético orientado nas direções y e z . Para o metano obteve-se um resultado razoável com o campo orientado na direção x . Os valores obtidos para o nitrogênio com o campo aplicado na direção x e para o metano nas direções y e z (principalmente este último) indicam um desempenho do método abaixo da média.

Na tabelas H.2 a H.10, apresentam-se todos os dados que são necessários para a determinação dos índices p .

Tabela H.1. Índice p (%) estimado para o fluxo de massa.

Gás	Orientação do campo magnético		
	x	y	z
Nitrogênio	50.00	78.57	64.29
Monóxido de carbono	70.00	81.82	77.78
Metano	60.00	40.00	30.00

Tabela H.2. Dados para o cálculo do índice p para o nitrogênio, com campo magnético aplicado na direção x .

$B(T)$	s	a	b	c	d	$f(x,y)$
0.08	0.0316	3.94	4.06	-3.5	6.5	1
0.15	0.0640	7.97	8.23	4.0	14.0	1
0.19	0.0816	10.16	10.48	5.5	15.5	1
0.25	0.1085	13.51	13.94	13.5	23.5	1
0.30	0.1313	16.35	16.86	18.5	28.5	0
0.38	0.1679	20.90	21.56	21.5	31.5	1
0.48	0.2133	26.56	27.40	28.5	38.5	0
0.60	0.2654	33.05	34.09	32.0	42.0	1
0.75	0.3162	39.38	40.62	35.0	45.0	1
1.00	0.3314	41.27	42.57	24.0	34.0	0
1.20	0.3272	40.75	42.03	19.5	29.5	0
1.50	0.3185	39.66	40.91	25.0	35.0	0
2.00	0.3036	37.80	39.00	23.5	33.5	0
2.20	0.2976	37.06	38.23	21.0	31.0	0

Tabela H.3. Dados para o cálculo do índice p para o nitrogênio, com campo magnético aplicado na direção y .

$B(T)$	s	a	b	c	d	$f(x,y)$
0.08	0.0579	-7.43	-7.21	-11.5	-1.5	1
0.15	0.1044	-13.40	-13.00	-17.2	-7.2	1
0.19	0.1198	-15.39	-14.92	-20.5	-10.5	1
0.25	0.1334	-17.14	-16.61	-25.0	-15.0	1
0.30	0.1393	-17.90	-17.35	-32.0	-22.0	0
0.38	0.1433	-18.41	-17.85	-32.0	-22.0	0
0.48	0.1438	-18.47	-17.90	-30.0	-20.0	0
0.60	0.1417	-18.20	-17.65	-28.0	-18.0	1
0.75	0.1376	-17.67	-17.13	-22.5	-12.5	1
1.00	0.1383	-17.77	-17.22	-17.5	-7.5	1
1.20	0.1384	-17.77	-17.23	-25.5	-15.5	1
1.50	0.1384	-17.77	-17.23	-18.6	-8.6	1
2.00	0.1383	-17.77	-17.23	-22.5	-12.5	1
2.20	0.1383	-17.77	-17.23	-18.5	-8.5	1

Tabela H.4. Dados para o cálculo do índice p para o nitrogênio, com campo magnético aplicado na direção z .

$B(T)$	s	a	b	c	d	$f(x,y)$
0.08	0.0431	5.36	5.53	-3.5	6.5	1
0.15	0.0806	10.04	10.36	1.0	11.0	1
0.19	0.0961	11.96	12.34	5.5	15.5	1
0.25	0.1145	14.26	14.71	6.5	16.5	1
0.30	0.1273	15.85	16.35	12.5	22.5	1
0.38	0.1451	18.06	18.63	24.0	34.0	0
0.48	0.1648	20.52	21.17	25.5	35.5	0
0.60	0.1861	23.17	23.90	30.0	40.0	0
0.75	0.2056	25.60	26.40	31.0	41.0	0
1.00	0.2113	26.31	27.14	23.0	33.0	1
1.20	0.2084	25.95	26.77	27.0	37.0	0
1.50	0.2030	25.27	26.07	17.5	27.5	1
2.00	0.1937	24.12	24.88	19.5	29.5	1
2.20	0.1900	23.66	24.40	16.3	26.3	1

Tabela H.5. Dados para o cálculo do índice p para o monóxido de carbono, com campo magnético aplicado na direção x .

$B(T)$	s	a	b	c	d	$f(x,y)$
0.31	0.1233	15.36	15.84	1.5	11.5	0
0.40	0.1313	16.35	16.87	3.3	13.3	0
0.49	0.1287	16.02	16.53	3.3	13.3	0
0.62	0.1181	14.71	15.17	6.1	16.1	1
0.80	0.1012	12.60	13.00	7.8	17.8	1
1.00	0.0942	11.73	12.10	5.2	15.2	1
1.25	0.0876	10.90	11.25	7.9	17.9	1
1.65	0.0774	9.64	9.94	5.0	15.0	1
2.00	0.0685	8.53	8.80	2.5	12.5	1
2.30	0.0609	7.58	7.82	2.4	12.4	1

Tabela H.6. Dados para o cálculo do índice p para o monóxido de carbono, com campo magnético aplicado na direção y .

$B(T)$	s	a	b	c	d	$f(x,y)$
0.15	0.1170	-15.03	-14.57	-19.8	-9.8	1
0.19	0.1368	-17.57	-17.03	-23.5	-13.5	1
0.24	0.1543	-19.82	-19.21	-24.3	-14.3	1
0.31	0.1700	-21.83	-21.17	-27.2	-17.2	1
0.40	0.1795	-23.05	-22.35	-28.2	-18.2	1
0.49	0.1856	-23.84	-23.11	-28.2	-18.2	1
0.62	0.1854	-23.81	-23.08	-24.4	-14.4	1
0.80	0.1800	-23.12	-22.41	-21.7	-11.7	0
1.00	0.1726	-22.17	-21.49	-19.6	-9.6	0
1.25	0.1630	-20.94	-20.30	-20.9	-10.9	1
2.10	0.1304	-16.76	-16.24	-19.8	-9.8	1

Tabela H.7. Dados para o cálculo do índice p para o monóxido de carbono, com campo magnético aplicado na direção z .

$B(T)$	s	a	b	c	d	$f(x,y)$
0.31	0.0443	5.51	5.69	0.6	10.6	1
0.40	0.0657	8.18	8.44	5.0	15.0	1
0.49	0.0891	11.09	11.44	9.1	19.1	1
0.62	0.1170	14.57	15.03	9.8	19.8	1
0.80	0.1247	15.53	16.02	8.9	18.9	1
1.00	0.1206	15.02	15.49	4.3	14.3	0
1.25	0.1129	14.06	14.50	3.3	13.3	0
2.10	0.0855	10.65	10.98	5.1	15.1	1

2.30 0.0791 9.85 10.15 5.0 15.0 1

Tabela H.8. Dados para o cálculo do índice p para o metano, com campo magnético aplicado na direção x .

$B(T)$	s	a	b	c	d	$f(x,y)$
0.05	0.0054	3.06	3.08	-0.7	9.3	1
0.10	0.0115	6.48	6.52	1.5	11.5	1
0.20	0.0268	15.08	15.19	17.5	27.5	0
0.30	0.0443	24.96	25.13	29.5	39.5	0
0.40	0.0625	35.25	35.50	41.5	51.5	0
0.60	0.0988	55.70	56.08	60.0	70.0	0
0.80	0.1273	71.75	72.25	67.0	77.0	1
1.20	0.1261	71.11	71.60	67.5	77.5	1
1.50	0.1176	66.29	66.75	58.0	68.0	1
2.20	0.0972	54.81	55.19	50.0	60.0	1

Tabela H.9. Dados para o cálculo do índice p para o metano, com campo magnético aplicado na direção y .

$B(T)$	s	a	b	c	d	$f(x,y)$
0.05	0.2946	-17.24	-16.09	-5.5	4.5	0
0.10	0.5303	-31.04	-28.96	-15.0	-5.0	0
0.20	0.7073	-41.40	-38.62	-10.0	0.0	0
0.30	0.6767	-39.61	-36.95	-11.0	-1.0	0
0.40	0.5702	-33.37	-31.14	-11.0	-1.0	0
0.60	0.2958	-17.31	-16.15	-10.0	0.0	0
0.80	0.0442	-2.59	-2.41	-7.5	2.5	1
1.20	0.0224	1.22	1.31	-3.0	7.0	1
1.50	0.0323	1.76	1.89	-2.5	7.5	1
2.20	0.0530	2.90	3.10	-2.0	8.0	1

Tabela H.10. Dados para o cálculo do índice p para o metano, com campo magnético aplicado na direção z .

$B(T)$	s	a	b	c	d	$f(x,y)$
0.05	0.0874	10.88	11.22	-2.0	8.0	0
0.10	0.1636	20.38	21.02	0.0	10.0	0
0.20	0.2602	32.41	33.43	2.0	12.0	0
0.30	0.3175	39.54	40.79	12.0	22.0	0
0.40	0.3602	44.85	46.26	29.0	39.0	0
0.60	0.4301	53.56	55.25	42.5	52.5	0
0.80	0.4744	59.07	60.93	55.0	65.0	1
1.20	0.4326	53.88	55.57	54.5	64.5	1
1.50	0.3801	47.33	48.82	49.0	59.0	0

2.20	0.2561	31.90	32.90	27.4	37.4	1

H.3. Fluxo de Calor

Para o fluxo de calor são estabelecidos os intervalos de confiança para a variável:

$$x = \frac{-\Delta Q(B)}{|\Delta Q(B_{sat})|}. \quad (H.9)$$

Determina-se o desvio padrão s usando-se a expressão (4.80).

O intervalo $[c,d]$ é obtido considerando-se que a precisão das medidas de ΔQ estão em torno de 5% (Borman e outros, 1983). Resultando:

$$\begin{aligned} c &= y - 0.0487805, \\ d &= y + 0.0512820. \end{aligned} \quad (H.10)$$

Na tabela H.11 apresentam-se os valores obtidos para o índice p definido em (H.5), para cada um dos gases e direções dos campos magnéticos aplicados. Pelo índice p constata-se que os melhores resultados foram obtidos para o monóxido de carbono nas duas orientações do campo magnético, e para o nitrogênio com o campo magnético orientado na direção z . O valor de p obtido para o nitrogênio com o campo aplicado na direção x indica um desempenho do método abaixo da média. Pelo índice considerado, verifica-se que o desempenho dos resultados obtidos com o método de Monte Carlo, para o fluxo de massa e de calor, são coerentes, ou seja, as estimativas podem ser consideradas adequadas para um mesmo gás, nas mesmas orientações do campo magnético.

Na tabelas H.12 a H.15, apresentam-se todos os dados que são necessários para a determinação dos índices p .

Tabela H.11. Índice p (%) estimado para o fluxo de calor.

Gás	Orientação do campo magnético	
	x	z
Nitrogênio	40.00	70.00

Monóxido de carbono 70.00 90.00

Tabela H.12. Dados para o cálculo do índice p para o nitrogênio, com campo magnético aplicado na direção x .

$B(T)$	s	a	b	c	d	$f(x,y)$
0.007324	0.01279	0.3571	0.4229	0.4566	0.5046	0
0.012207	0.00685	0.5264	0.5616	0.7990	0.8831	0
0.018070	0.00523	0.7515	0.7785	1.0444	1.1543	0
0.028320	0.00470	1.1569	1.1811	1.1757	1.2994	1
0.038570	0.00451	1.2764	1.2996	1.1358	1.2552	0
0.054200	0.00177	1.1254	1.1346	1.0559	1.1669	1
0.080570	0.00703	0.9089	0.9451	0.9760	1.0786	0
0.102050	0.00749	0.8977	0.9363	0.9645	1.0660	0
0.133300	0.00657	0.9791	1.0129	0.9588	1.0597	1
0.156250	0.00119	1.0569	1.0631	0.9588	1.0597	1

Tabela H.13. Dados para o cálculo do índice p para o nitrogênio, com campo magnético aplicado na direção z .

$B(T)$	s	a	b	c	d	$f(x,y)$
0.007324	0.00910	0.0956	0.1424	0.1313	0.1451	1
0.012207	0.00463	0.3331	0.3569	0.2568	0.2838	0
0.018070	0.00687	0.4753	0.5107	0.3596	0.3974	0
0.028320	0.00754	0.5336	0.5724	0.4794	0.5298	0
0.038570	0.00878	0.5394	0.5846	0.5194	0.5740	1
0.054200	0.00991	0.4945	0.5455	0.5022	0.5551	1
0.080570	0.00324	0.4587	0.4753	0.4452	0.4920	1
0.111820	0.00293	0.4045	0.4195	0.4166	0.4605	1
0.143550	0.00235	0.4049	0.4171	0.4166	0.4605	1
0.160640	0.01639	0.3718	0.4562	0.4280	0.4731	1

Tabela H.14. Dados para o cálculo do índice p para o monóxido de carbono, com campo magnético aplicado na direção x .

$B(T)$	s	a	b	c	d	$f(x,y)$
0.006836	0.00642	0.4315	0.4645	0.3938	0.4352	1
0.011719	0.00163	0.6888	0.6972	0.7819	0.8642	0
0.026367	0.01002	1.2332	1.2848	1.1757	1.2994	1
0.032226	0.00987	1.2836	1.3344	1.1415	1.2615	0
0.046875	0.00967	1.2091	1.2589	1.0673	1.1795	0
0.062500	0.01689	1.0765	1.1635	0.9988	1.1038	1
0.087402	0.00768	0.9912	1.0308	0.9531	1.0534	1
0.103516	0.00379	0.9492	0.9688	0.9588	1.0597	1
0.133790	0.00669	0.9748	1.0092	0.9417	1.0408	1

0.162109 0.01269 1.0033 1.0687 0.9531 1.0534 1

Tabela H.15. Dados para o cálculo do índice p para o monóxido de carbono, com campo magnético aplicado na direção z .

$B(T)$	s	a	b	c	d	$f(x,y)$
0.006836	0.00273	0.1130	0.1270	0.1199	0.1325	1
0.011719	0.02326	0.1721	0.2919	0.2397	0.2649	1
0.026367	0.00433	0.4598	0.4822	0.4566	0.5046	1
0.032226	0.00345	0.5141	0.5319	0.4851	0.5362	1
0.041504	0.00199	0.5689	0.5791	0.5308	0.5866	1
0.046875	0.00765	0.5623	0.6017	0.5137	0.5677	1
0.062500	0.02460	0.4996	0.6264	0.4794	0.5298	1
0.087402	0.01530	0.4826	0.5614	0.4452	0.4920	1
0.103516	0.00876	0.4834	0.5286	0.4452	0.4920	1
0.133790	0.00290	0.4825	0.4975	0.4338	0.4794	0

Apêndice I

Método das Diferenças Finitas para Solução de Equações Diferenciais Ordinárias

I.1. Introdução

Neste apêndice considera-se o problema da determinação da solução numérica do seguinte conjunto de n equações diferenciais ordinárias (EDOs) de primeira ordem acopladas:

$$\frac{dz}{dt} = f(t, z), \quad (\text{I.1})$$

sendo t a variável independente e z um conjunto de n variáveis dependentes.

Por exemplo (Koonin e Meredith, 1993), a equação do movimento unidimensional de uma partícula de massa m sob uma força de campo $F(z)$ é descrita pela EDO de segunda ordem:

$$m \frac{d^2 z}{dt^2} = F(z). \quad (\text{I.2})$$

Considerando-se a definição de quantidade de movimento linear:

$$p(t) = m \frac{dz}{dt}, \quad (\text{I.3})$$

resulta no seguinte sistema de EDOs de primeira ordem acopladas:

$$\begin{aligned} \frac{dz}{dt} &= \frac{p}{m}, \\ \frac{dp}{dt} &= F(z), \end{aligned} \quad (\text{I.4})$$

que encontram-se na mesma forma de (I.1).

Com o exemplo apresentado verifica-se que é suficiente considerar em detalhes somente os métodos para solucionar EDOs de primeira ordem. Independentemente da estrutura matricial do acoplamento das EDOs sempre consegue-se transformar uma EDO de ordem n num sistema de EDOs de primeira ordem. Conhecendo-se o método de solução para uma EDO de primeira ordem facilmente consegue-se generalizar o método de solução para um sistema de n EDOs.

Na sequência serão apresentados métodos de solução para a seguinte EDO:

$$\frac{dz}{dt} = f(t, z), \quad (\text{I.5})$$

com somente uma variável dependente $z(t)$.

No último item deste apêndice apresenta-se a solução da EDO do movimento de translação molecular, cujas expressões resultantes são apresentadas nas equações (2.26), (2.30), (5.16) e (5.20).

I.2. Aproximações Numéricas

Procura-se uma fórmula aproximada para relacionar $z(t+h)$ com $z(t)$ para algum pequeno intervalo de tempo $\Delta t=h$. Uma forma de se obter esta relação é através da expansão de $z(t+h)$ por série de Taylor (Gershenfeld, 1999):

$$z(t+h) = z(t) + h \left. \frac{dz}{dt} \right|_t + \frac{h^2}{2} \left. \frac{d^2z}{dt^2} \right|_t + O(h^3), \quad (\text{I.6})$$

usando-se (I.5) em (I.6), resulta:

$$z(t+h) = z(t) + hf(t, z(t)) + \frac{h^2}{2} \left[\frac{\partial f}{\partial t} + f \frac{\partial f}{\partial z} \right] + O(h^3). \quad (\text{I.7})$$

Com os dois primeiros termos da expansão (I.7) define-se o chamado método de Euler:

$$z(t+h) = z(t) + hf(t, z(t)), \quad (\text{I.8})$$

que pode ser usado para encontrar $z(t+h)$, sendo conhecido $z(t)$. Substituindo-se t por $t+h$ em (I.8), pode-se determinar $z(t+2h)$, em função de $z(t+h)$:

$$z(t+2h) = z(t+h) + hf(t+h, z(t+h)), \quad (\text{I.9})$$

e prossegue-se desta forma para a determinação de $z(t+3h)$, $z(t+4h)$ e assim por diante.

Este método facilmente pode ser implementado computacionalmente, tendo-se somente que respeitar o seu fraco desempenho. Em cada passo o erro (erro local) é de $O(h^2)$, sendo que, somente

com um passo de cálculo muito pequeno ($h \ll 1$) consegue-se obter soluções com precisão razoável, dado que o erro global é de $O(h)$.

I.3. Métodos de Runge-Kutta

Em geral classificam-se os métodos pela ordem de convergência. O método de Euler é de ordem 1. Por exemplo, considerando-se todos os termos da equação (I.7) consegue-se obter um método de ordem 2. Analisando-se a expressão (I.7) verifica-se que para obter-se aproximações para a solução da EDO necessita-se determinar as derivadas parciais da função $f(t, z)$. Runge, em 1895, e Kutta, em 1901 (Stoer e Bulirsch, 1980), propuseram um método capaz de produzir resultados com a mesma precisão que os obtidos com as séries de Taylor truncadas, mas sem a necessidade de calcular as derivadas.

Uma das aproximações mais populares usadas para solucionar (I.5) é o chamado método de Runge-Kutta de quarta ordem, que pode ser aplicado através do seguinte conjunto de equações:

$$\begin{aligned} z(t+h) &= z(t) + \frac{1}{6}(k_1 + 2k_2 + 2k_3 + k_4), \\ k_1 &= hf(t, z(t)), \\ k_2 &= hf(t+h/2, z(t) + k_1/2), \\ k_3 &= hf(t+h/2, z(t) + k_2/2), \\ k_4 &= hf(t+h, z(t) + k_3). \end{aligned} \tag{I.10}$$

Pelo aplicação da expressão (I.10) necessita-se avaliar a função f quatro vezes por passo de cálculo, mas sem a necessidade de calcular derivadas parciais.

I.4. Métodos de Passos Múltiplos e Implícitos

Pelos métodos baseados na série de Taylor as aproximações obtidas utilizam somente informações do instante anterior. Uma forma de se aumentar a precisão nos resultados consiste em fazer uso de informações de outros instantes anteriores ($t-h, t-2h, \dots$). Para derivar estas fórmulas integra-se a EDO (I.5):

$$z(t+h) = z(t) + \int_t^{t+h} f(u, z) du. \tag{I.11}$$

Na solução da integral de (I.11) surge um problema, porque não se conhece a função f no limite superior de integração. Esta questão pode ser solucionada através do uso de funções para realização de extrapolações. Por exemplo, no caso de extrapolação linear:

$$f(u, z(u)) \approx \frac{(u-t+h)}{h} f(t, z(t)) - \frac{(u-t)}{h} f(t-h, z(t-h)) + O(h^2). \quad (\text{I.12})$$

Substituindo-se (I.12) em (I.11), e integrando-se, resulta o denominado método de dois passos de Adams-Bashforth (Koonin e Meredith, 1993):

$$z(t+h) = z(t) + h \left[\frac{3}{2} f(t, z(t)) - \frac{1}{2} f(t-h, z(t-h)) \right] + O(h^3). \quad (\text{I.13})$$

Em função da ordem do polinômio usado para a extrapolação, determina-se o número de passos do método de integração da EDO. Por exemplo, se f é extrapolado por um polinômio cúbico determina-se o método de quatro passos de Adams-Bashforth:

$$z(t+h) = z(t) + \frac{h}{24} [55f(t, z(t)) - 59f(t-h, z(t-h)) + 37f(t-2h, z(t-2h)) - 9f(t-3h, z(t-3h))] + O(h^5). \quad (\text{I.14})$$

Nos primeiros intervalos em que aplicam-se os métodos de Adams-Bashforth, necessita-se de informações anteriores a condição inicial. Por exemplo, considerando-se que inicialmente é conhecido $z(0)$, quando aplica-se (I.14), devem ser conhecidos os valores de $z(-h)$, $z(-2h)$ e $z(-3h)$. Em geral resolve-se esta questão com o auxílio do método de Runge-Kutta, calculando-se $z(h)$, $z(2h)$ e $z(3h)$, e a partir de $z(4h)$ emprega-se (I.14).

Os métodos de Adams-Bashforth são chamados de explícitos, isto porque determina-se $z(t+h)$ diretamente em função de valores conhecidos. Quando a integração de (I.11) é realizada com o auxílio de uma função interpoladora para f determinam-se os métodos implícitos. Por exemplo, considerando-se um polinômio quadrático para realizar a interpolação, determina-se o denominado método de Adams-Moulton de dois passos (Koonin e Meredith, 1993):

$$z(t+h) = z(t) + \frac{h}{12} [5f(t+h, z(t+h)) + 8f(t, z(t)) - f(t-h, z(t-h))] + O(h^4). \quad (\text{I.15})$$

Usando-se um polinômio cúbico para realizar a interpolação de f , determina-se o método de Adams-Moulton de três passos:

$$z(t+h) = z(t) + \frac{h}{24} h[9f(t+h, z(t+h)) + 19f(t, z(t)) - 5f(t-h, z(t-h)) + f(t-2h, z(t-2h))] + O(h^5). \quad (\text{I.16})$$

Os métodos implícitos raramente são usados isoladamente para solucionar EDOs através de processos iterativos. Geralmente são usados nos chamados algoritmos *predictor-corrector*, onde uma previsão para $z(t+h)$ é obtida por um método explícito e em seguida o valor é corrigido com o uso de um método implícito. Por este algoritmo, em cada passo de cálculo as previsões e as correções são aplicadas iterativamente até que os valores previsto e corrigido possam ser considerados iguais.

I.5. Solução da EDO do Movimento de Translação Molecular

Considera-se uma molécula posicionada em $(a,0)$ num sistema de coordenadas retangulares que pode se movimentar com velocidade constante definida pelo vetor:

$$\mathbf{C} = C_R \mathbf{i} + C_\theta \mathbf{j}, \quad (\text{I.17})$$

sendo \mathbf{i} e \mathbf{j} os versores nas direções x e y , respectivamente.

O movimento de translação da molécula é modelado pelo seguinte sistema de equações diferenciais ordinárias de primeira ordem:

$$\begin{aligned} \frac{dx}{dt} &= C_R, \\ \frac{dy}{dt} &= C_\theta. \end{aligned} \quad (\text{I.18})$$

Solucionando-se o sistema de equações (I.18) pelo método de Euler, no final do intervalo de tempo Δt a molécula se encontrará na seguinte posição:

$$\begin{aligned} x &= a + C_R \Delta t, \\ y &= C_\theta \Delta t. \end{aligned} \quad (\text{I.19})$$

Considerando-se um sistema de coordenadas polares coincidente com o sistema de coordenadas retangulares, o raio polar r da posição da molécula no final do intervalo de tempo Δt é definida por:

$$r = [(a + C_R \Delta t)^2 + (C_\theta \Delta t)^2]^{1/2}, \quad (\text{I.20})$$

e o ângulo polar θ é definidos pelas seguintes relações trigonométricas:

$$\begin{aligned} \sin \theta &= C_\theta \Delta t / r, \\ \cos \theta &= (a + C_R \Delta t) / r. \end{aligned} \quad (\text{I.21})$$

Usando-se o ângulo θ definido pelas relações (I.21) para rotacionar o sistema de coordenadas retangulares, pode-se determinar os novos componentes do vetor velocidade, através das seguintes relações:

$$\begin{aligned} C_{R'} &= C_\theta \sin \theta + C_R \cos \theta, \\ C_{\theta'} &= C_\theta \cos \theta - C_R \sin \theta. \end{aligned} \quad (\text{I.22})$$

Usando-se as relações (I.21) nas expressões (I.22), resultam os novos componentes do vetor velocidade molecular:

$$\begin{aligned} C_{R'} &= [C_R(a + C_R \Delta t) + C_\theta^2 \Delta t] / r, \\ C_{\theta'} &= C_\theta a / r. \end{aligned} \quad (\text{I.23})$$

O vetor velocidade em relação ao novo sistema de coordenadas é definido por:

$$\mathbf{C} = C_{R'} \mathbf{i}' + C_{\theta'} \mathbf{j}', \quad (\text{I.24})$$

sendo \mathbf{i}' e \mathbf{j}' os versores nas direções do novo sistema de coordenadas retangulares, respectivamente.

Apêndice J

Método dos Mínimos Quadrados Generalizado

J.1. Introdução

Considera-se o modelo linear definido por:

$$z = X\beta + \varepsilon, \quad (\text{J.1})$$

onde z é um vetor com n observações, X é uma matriz conhecida com p variáveis para cada uma das n observações, β é um vetor desconhecido com p parâmetros de regressão, e ε é um vetor com n variáveis aleatórias não observáveis ou erros.

A solução do modelo de regressão (J.1) envolve a busca da combinação linear de $X\beta$ que é mais altamente correlacionada com z .

Tradicionalmente os parâmetros do modelo (J.1) são estimados usando-se mínimos quadrados ordinário (OLS - *Ordinary Least Squares*). Na maioria das aplicações (Kaviski, 1992) as hipóteses assumidas pelo OLS são violadas. As hipóteses geralmente assumidas são as seguintes (Gomide, 1979): (i) o valor esperado dos erros são iguais a zero (não-tendenciosidade); (ii) os erros são independentes e possuem variância comum e igual a σ^2 (homoscedasticidade); e (iii) os erros são normalmente distribuídos. Sob tais hipóteses, os dados observados são utilizados para a estimação dos parâmetros β , da variância residual σ^2 e para o estabelecimento de faixas de confiança. Quando todas as hipóteses são aceitas as estimativas são denominadas de máxima verossimilhança. Quando a hipótese de normalidade dos erros é violada, as estimativas não são de máxima verossimilhança, mas ainda podem ser consideradas como de mínimos quadrados. Neste caso a teoria referente aos intervalos de confiança e testes de hipóteses não são exatamente verdadeiras, mas aproximadamente válidas para grandes amostras ($n > 100$).

Gomide (1979) considera que quando as hipóteses forem aproximadamente verdadeiras, a inferência pode ser suficientemente precisa para ser usada, como por exemplo no ajustamento de hipersuperfícies (Kaviski, 1992).

Quando para o modelo (J.1) o valor esperado dos erros é diferente de zero, deve-se procurar modelos mais gerais, como por exemplo:

$$z = X\beta + W\gamma + \xi, \quad (\text{J.2})$$

onde W é uma nova matriz conhecida com q variáveis para cada uma das n observações, β e γ são vetores desconhecidos com $p+q$ parâmetros de regressão, e ξ é um vetor com n novas variáveis aleatórias não observáveis ou erros. O modelo (J.1) deve ser modificado para (J.2) até que a hipótese de nulidade do valor esperado de ξ seja aceite.

O maior problema da rejeição do modelo OLS ocorre quando os erros não são independentes ou não possuem variâncias iguais. Supondo-se que a matriz de covariâncias dos erros ε é definida por:

$$\sigma^2 V = \sigma^2 T^T T, \quad (\text{J.3})$$

sendo V uma matriz simétrica ($n \times n$) positivo definida, que pode ser fatorada como o produto de duas matrizes triangulares (Press e outros, 1992). T é a matriz triangular ($n \times n$). Fatorando-se (J.3) resulta:

$$\sigma^2 I = \sigma^2 (T^T)^{-1} T^T T T^{-1}, \quad (\text{J.4})$$

onde I é a matriz identidade.

Se z é um vetor aleatório com média $X\beta$ e matriz de covariâncias $\sigma^2 V$ e considerando-se (J.4), o modelo (J.1) pode ser escrito como:

$$(T^T)^{-1} z = (T^T)^{-1} X\beta + (T^T)^{-1} \varepsilon, \quad (\text{J.5})$$

ou:

$$v = A\beta + \xi. \quad (\text{J.6})$$

Os vetores v , β e ξ , e a matriz A são obtidos comparando-se (J.5) com (J.6). O modelo (J.6) resulta com vetor de erros ξ , independentes e com variância constante σ^2 , satisfazendo as hipóteses de OLS.

Quando a matriz V do modelo (J.6) é diagonal, os parâmetros estimados são obtidos pelo método dos mínimos quadrados ponderado (WLS - *Weight Least Squares*), e quando a matriz V é completa os parâmetros são estimados pelo método dos mínimos quadrados generalizado (GLS - *Generalized Least Squares*). A seguir apresentam-se considerações sobre o uso e estimação dos parâmetros e variâncias, para os modelos OLS, WLS e GLS.

Diversas aplicações, do método dos mínimos quadrados, em regionalização hidrológica e no ajustamento de hipersuperfícies são apresentadas em Kaviski (1992).

J.2. Mínimos Quadrados Ordinário (OLS)

Os estimadores de OLS do modelo (J.1) são obtidos por (Kaviski, 1992):

$$\hat{\beta} = (X^T X)^{-1} X^T z. \quad (\text{J.7})$$

As correspondentes expressões para a covariância dos estimadores de β e para a variância de uma combinação linear dos estimadores de β , são, respectivamente, dadas por:

$$\begin{aligned} \text{COV}[\hat{\beta}] &= \sigma^2 (X^T X)^{-1}, \\ \text{VAR}[c^T \hat{\beta}] &= \sigma^2 c^T (X^T X)^{-1} c, \end{aligned} \quad (\text{J.8})$$

sendo c um vetor de constantes.

J.3. Mínimos Quadrados Generalizado (GLS)

Os estimadores de OLS do modelo (J.6) são obtidos por (J.7), que com as devidas fatorações resulta:

$$\hat{\beta} = (X^T V^{-1} X)^{-1} X^T V^{-1} z, \quad (\text{J.9})$$

e correspondentemente às expressões (J.8), resulta:

$$\begin{aligned} \text{COV}[\hat{\beta}] &= \sigma^2 (X^T V^{-1} X)^{-1}, \\ \text{VAR}[c^T \hat{\beta}] &= \sigma^2 c^T (X^T V^{-1} X)^{-1} c. \end{aligned} \quad (\text{J.10})$$

Se, por acaso, β fosse estimado por (J.7), ignorando-se que as hipóteses de independência dos erros e igualdade de variâncias não se verificavam, resultaria (Gomide, 1979):

$$E[\hat{\beta}] = \beta, \quad (\text{J.11})$$

$$\text{COV}[\hat{\beta}] = \sigma^2 (X^T X)^{-1} X^T V X (X^T X)^{-1}, \quad (\text{J.12})$$

$$\text{VAR}[c^T \hat{\beta}] = \sigma^2 c^T (X^T X)^{-1} X^T V X (X^T X)^{-1} c.$$

Analisando-se estes últimos resultados, pode-se concluir que: (i) os estimadores de β seriam não-tendenciosos; (ii) apresentariam variâncias maiores do que as que seriam obtidas usando-se os estimadores obtidos com (J.9); e (iii) apresentam covariâncias diferentes das que seriam obtidas usando-se os estimadores definidos na expressão (J.9).

Glossário

Ciclotron – O primeiro acelerador de partículas circular foi construído no final da década de 1920 por Ernest Lawrence (Pádua e outros, 1999). Este acelerador foi chamado de ciclotron. Os aceleradores de partículas tem por objetivos principais: (i) investigar a estrutura e a origem da matéria; e (ii) compreender as forças de interação entre os seus constituintes básicos. Uma partícula de massa m , carga elétrica q , fazendo um ângulo de 90° com um campo de indução magnética com módulo B , num acelerador com raio R , se movimentará com a seguinte velocidade $v=(qB/m)R$. A denominada frequência do ciclotron é definida como $v/(2\pi R)=qB/(2\pi m)$.

Equação de Boltzmann – Modelo matemático usado para descrever o fluxo de gases em termos microscópicos. Equação íntegro-diferencial que descreve a evolução temporal da densidade de probabilidade de uma partícula do gás, em função de sua posição, velocidade e estado interno de energia.

Equação de Boltzmann sem colisões – Quando $Kn>10$ o movimento do fluido pode ser considerado como livre de colisões intermoleculares; Nesta situação o termo da equação de Boltzmann que representa a taxa de mudança da função de distribuição do gás devido as colisões entre as partículas pode ser considerado nulo.

Equações de conservação não formam um conjunto fechado, As – Os termos de transporte do sistema de equações de conservação da termodinâmica (massa, quantidade de movimento e energia) falham quando os gradientes das variáveis macroscópicas tornam-se abruptos, isto ocorre quando a escala de comprimentos é da mesma ordem do livre caminho médio (distância média percorrida pelas moléculas entre colisões). Os modelos matemáticos contínuos podem ser aplicados quando $Kn<0.2$.

Equações de Euler – São as equações de Navier-Stokes com os termos que representam as forças viscosas desprezadas. São válidas para fluidos invíscidos (sem viscosidade). Na realidade não existem fluidos verdadeiramente invíscidos, mas existem escoamentos nos quais as forças viscosas possuem relativamente pouca importância (Bird e outros, 2004).

Equações de Navier-Stokes – São as equações da termodinâmica dos fluidos (Kremer, 1998; Bird e outros, 2004) quando utilizam-se as leis constitutivas de Newton na modelagem das tensões nos fluidos. Para muitos problemas as soluções destas equações ainda estão em aberto. Até mesmo para o caso de fluidos incompressíveis e isotérmicos a busca de soluções contínuas e fisicamente

interpretáveis para escoamentos tridimensionais. Estes problemas fazem parte de uma lista de prêmios do *Clay Mathematics Institut* (Fefferman, 2000).

Equação virial – São desenvolvidas para descrever o comportamento de um gás real utilizando-se o comportamento de um gás ideal. São séries de potências em função da pressão (p) ou do inverso do volume molar (N/V). N é a quantidade do gás em moles armazenada no recipiente com volume V . Os coeficientes da série de potência são chamados de coeficientes viriais. A equação (4.6) representa uma equação virial.

Limite de fluidos não-viscosos – Fluidos sem viscosidade não existem realmente. Em muitos problemas a equação de Euler é útil para descrever escoamentos de fluidos de baixas viscosidades. Como por exemplo, nos escoamentos em torno de objetos com perfil aerodinâmico para $Re \gg 1$, consegue-se produzir uma descrição razoavelmente boa do perfil de velocidades, exceto para pontos muito próximos do objeto e além da linha de separação (Bird e outros, 2004). Um limite para a consideração de escoamentos de fluidos como não-viscosos pode ser adotado quando $Re \gg 1$.

Limite de moléculas livres – Quando o número de Knudsen é muito grande ($Kn \gg 1$) pode-se desprezar a ocorrência de colisões intermoleculares e considerar que as partículas do gás podem se movimentar independentemente umas das outras (chamado de regime molecular livre).

Modelo contínuo – São modelos fundamentados em equações de balanços para fluidos que consideram o gás como um meio contínuo. Tem por objetivo relacionar para cada ponto do espaço e em todo instante de tempo a densidade, a velocidade e a temperatura do fluido. As equações de conservação da termodinâmica dos fluidos são os modelos matemáticos empregados para descrever gases como meios contínuos. As equações de Navier-Stokes e de Euler são usadas na modelagem de casos particulares.

Modelo molecular – São modelos matemáticos que reconhecem a estrutura particular de um gás descrito como um conjunto discreto de moléculas e idealmente produz informações sobre a posição, velocidade e estado de cada molécula em todos os instantes de tempo. O modelo matemático neste nível de abordagem é a equação de Boltzmann.

Movimento síncrono – Considerando-se que os osciladores A e B estão acoplados, ocorre um movimento síncrono quando A e B influenciam mutuamente seus ritmos, de maneira que passam a oscilar numa frequência comum, que é função das frequências naturais de A e B . Christiaan Huygens, em 1665 (Monteiro, 2002), observou que o movimento dos pêndulos de dois relógios colocados lado a lado, com o passar do tempo torna-se síncrono, em oposição de fase. Esta observação casual originou o estudo de sistemas compostos por osciladores acoplados. A dinâmica

dos osciladores acoplados é determinada pela forma das equações que governam cada oscilador, pela maneira que ocorre o acoplamento e pela distribuição das frequências naturais dos osciladores. Estes sistemas são comumente encontrados na natureza. Um exemplo clássico é o movimento da Terra e da Lua. A frequência de rotação da Lua em torno do seu eixo (*spin*) é sincronizada com o seu período de revolução em torno da Terra, de tal maneira que a Lua mostra sempre a mesma face para a Terra. Matematicamente esse é o tipo mais simples de regime de sincronização, ocorrendo na razão 1/1, porque os dois osciladores têm a mesma frequência. Para Mercúrio, o planeta mais próximo do Sol, a razão entre a frequência de rotação em torno de si mesmo (*spin*) e a frequência orbital ao redor do Sol, é igual a 3/2.

Número de Knudsen – Representado por Kn . Definido como a razão entre o livre caminho médio (distância média que uma partícula pode se mover entre sucessivos encontros) e alguma dimensão relevante do aparelho onde é realizado o experimento. Com o número de Knudsen pode-se definir o regime que caracteriza o gás: (i) $Kn \leq 0.01$, o gás pode ser considerado como um meio contínuo e as equações hidrodinâmicas podem ser aplicadas (regime hidrodinâmico); (ii) $0.01 < Kn \leq 0.1$, regime quase-hidrodinâmico; (iii) $0.1 < Kn < 10$, regime de transição; e (iv) $Kn \geq 10$, pode-se desprezar a ocorrência de colisões intermoleculares e considerar que as moléculas movimentam-se independentemente umas das outras (regime molecular livre).

Número de Reynolds – Representado por Re . Definido como a razão entre as forças inerciais e as forças viscosas que atuam no movimento de um fluido. Com o número de Reynolds pode-se classificar o regime do escoamento de fluidos para uma determinada geometria. Por exemplo, num escoamento ao redor de um cilindro infinito, pode-se classificar (Schiozer, 1996): (i) $Re \leq 1$, o escoamento é simétrico em relação a um plano vertical, com as linhas de corrente depois do cilindro sendo uma imagem daquelas na sua frente; (ii) $1 < Re \leq 50$, com o aumento de Re as linhas de corrente depois do cilindro abrem um pouco, devido a uma separação da camada limite laminar e quando $Re=5$, a separação ocorre próxima a posição superior do cilindro, com a formação de dois vórtices simetricamente posicionados; (iii) $50 < Re \leq 5000$, a esteira sofre uma abertura maior e a configuração dos vórtices torna-se estável (vórtices de von Kármán) e o escoamento é chamado de subcrítico; (iv) $5000 \leq Re < 500000$, as instabilidades dominam o escoamento na esteira, com movimentos caóticos, ocorrendo uma separação do escoamento num ponto que varia desde 80° até 110° do ponto de estagnação frontal; e (v) $Re \geq 500000$, toda a camada limite torna-se turbulenta, a separação passa a ocorrer abruptamente em torno de 130° (escoamento supercrítico).

Polarização da quantidade de movimento angular em gases no regime de Knudsen – Em gases no regime de Knudsen as propriedades de transporte podem ser completamente determinadas pelas interações existentes entre as moléculas e as superfícies. Durante a colisão com uma superfície, o estado rotacional da molécula pode influenciar a velocidade tangencial de saída da parede (de forma

semelhante ao do fenômeno que ocorre no contato de uma esfera com movimento de rotação sobre o solo). Para o entendimento deste efeito (ilustrado na figura 3.1), considera-se a ocorrência de duas sucessivas colisões com a ausência de campo magnético. Através do acoplamento entre a velocidade tangencial e a quantidade de movimento angular, a primeira colisão pode produzir uma polarização na quantidade de movimento angular após a saída da molécula. Pelo processo reverso, esta polarização, numa segunda colisão, pode influenciar a velocidade de saída. Com a existência de um campo magnético externo, a direção da quantidade de movimento angular após a primeira colisão é alterada pela precessão durante o tempo em que ocorre o movimento livre entre as duas colisões. Conseqüentemente, a velocidade tangencial após a segunda colisão é também alterada. A precessão é conseqüência direta do momento magnético \mathbf{M} que está associado com a quantidade de movimento angular molecular \mathbf{J} . Nos casos extremos de espalhamento em superfícies, especular e difuso, não existe o efeito causado pelo campo magnético externo. No caso especular a velocidade tangencial é conservada não tendo relação com o estado rotacional; os tipos de polarizações produzidas em espalhamento especular, observados, no fluxo de calor entre placas, em gases no regime de Knudsen e em experimentos com feixes moleculares, não influenciam a velocidade tangencial e não desempenham um papel importante em gases, no regime de Knudsen. No caso de espalhamento difuso a distribuição da velocidade de saída é simétrica em relação ao eixo normal à superfície, e a velocidade tangencial média anula-se, não possuindo relação com o estado rotacional. Por exemplo, para moléculas lineares (Horne e Hermans, 1989) pode-se decompor a polarização em quatro contribuições separadas, em fluxos alterados por campos no plano x - y , cujos tipos de polarização são identificadas por: $v_y J_z$, J_y , $v_x (3J_z^2 - J^2)$, $J_x J_z$. Os quatro tipos de polarização são considerados na determinação da relação $\delta\Phi(\mathbf{B})/\Phi$, como ilustrado na expressão (1.6).

Saturação do campo magnético – As propriedades magnéticas de um gás são devidas à interação de um campo de indução magnética externo (\mathbf{B}) com os momentos magnéticos dos átomos ou das moléculas. As substâncias podem possuir momentos de dipolo magnéticos intrínsecos ou podem apresentar momentos de dipolo magnéticos induzidos pela aplicação de um campo de indução magnética externo. Na presença de um campo de indução magnética, os dipolos magnéticos elementares (orbitais e de spin dos elétrons), tanto permanentes como induzidos, reagirão de forma a produzir um campo de indução próprio que modificará o campo original. Para uma substância a densidade volumétrica de momentos de dipolo magnético é definida como magnetização (\mathbf{M}). Em função da suscetibilidade magnética (χ_m), as substâncias podem ser classificadas como: (i) $\chi_m > 0$, a substância é chamada de paramagnética e a indução magnética \mathbf{B} será reforçada pela presença da substância; e (ii) $\chi_m < 0$ a substância é chamada de diamagnética (a resposta magnética é do tipo mais fraca) e a indução magnética \mathbf{B} enfraquecerá pela presença da substância. Na ausência de campo magnético externo as substâncias paramagnéticas e diamagnéticas têm magnetização nula (os dipolos magnéticos atômicos podem mudar de direção livremente). Para cada tipo de substância

existe um valor de campo magnético externo (um valor mais baixo para as substâncias paramagnéticas e mais alto para as substâncias diamagnéticas) que produzirão uma magnetização de saturação (Rezende, 1996). Esta situação corresponde a alinhar todos os dipolos magnéticos com o campo magnético externo. Nos problemas investigados nesta tese, sobre o fluxo de massa e de calor em gases no regime de Knudsen, quando o campo magnético externo aplicado é superior ao que produz a magnetização de saturação, os resultados obtidos tornam-se constantes em função do campo magnético aplicado.

Simetria do metano – O número de simetria da molécula do metano é 12 (Atkins, 1995). O número de simetria é a ordem do subgrupo de rotação da molécula (a ordem do grupo de simetrias da molécula com todas as operações de simetria removidas, exceto a operação identidade e as de rotação). O subgrupo de rotação do metano encontra-se na tabela de caracteres (Fazzio e Watari, 1998) do grupo cúbico T como $\{E, 4C_3, 3C_2, 4S_4\}$. E representa a operação de simetria identidade (ou nula) correspondente a uma rotação de 360° em torno de qualquer eixo. Uma rotação n -ária em torno de um eixo de simetria n -ário, C_n , é uma rotação de $360^\circ/n$. A operação C_1 é uma rotação de 360° , equivalente a operação identidade E . Considerando-se os 4 átomos H colocados nos vértices de um cubo, e o átomo C no centro do cubo, e um sistema de eixos cartesianos com centro no cubo e paralelos as arestas do cubo, verifica-se que existe simetria quando rotaciona-se separadamente cada um dos 3 eixos de 180° , ou seja, identificam-se para o metano a existência de $3C_2$. Fazendo-se coincidir um eixo de rotação com o trecho de reta que interliga um dos átomos H e o átomo C, verifica-se que rotacionando-se este eixo de 120° existe simetria. Pode-se identificar 4 eixos para realizar esta operação, comprovando-se a existência de $4C_3$. Uma rotação imprópria n -ária em torno de um eixo de rotação impróprio n -ário, S_n , é constituída por duas transformações sucessivas, a primeira componente é uma rotação de $360^\circ/n$ e a segunda é uma reflexão em relação a um plano perpendicular ao eixo de rotação. Novamente, fazendo-se coincidir um eixo de rotação com o trecho de reta que interliga um dos átomos H e o átomo C, verifica-se que rotacionando-se este eixo de 90° e refletindo-se em relação a qualquer plano perpendicular a este eixo, existe simetria. Desta forma constata-se que para o metano existem quatro eixos com esta característica, definindo-se $4S_4$.

Símal de proporcionalidade – Nesta tese utiliza-se o símbolo \propto como identificador do sinal de proporcionalidade entre duas variáveis. O símbolo \propto não é recomendado pelo *Guide for the use of the SI* (Taylor, 1995), mas é muito utilizado em textos clássicos de fenômenos de transporte (Kreith e Bohn, 2003). Taylor (1995) recomenda o uso do símbolo \sim como sinal de proporcionalidade entre duas variáveis.

Superfície de ouro – O ouro é um metal amarelo brilhante, denso (19300kg/m^3), muito dúctil, inalterável ao ar e a água, a qualquer temperatura. É atacado pelo cloro e pelo bromo e dissolve-se no mercúrio. Não existe ácido isolado que reaja com o ouro, mas é atacado pela mistura dos ácidos

clorídrico e nítrico. É o elemento químico com símbolo Au, número atômico 79, massa atômica 196.97 e eletronegatividade de 2.54 na escala de Pauling. O ouro é o mais maleável e o mais dúctil de todos os metais, podendo ser reduzido a folhas de 0.00001 mm de espessura. Em função das características enumeradas que o ouro é muito utilizado no revestimento de superfícies para a realização de experimentos com fluidos. Em condições normais uma superfície exposta a um gás é continuamente bombardeada por moléculas e as superfícies sólidas ficam rapidamente recobertas pelas moléculas, sendo importante que nos experimentos realizados não ocorram reações químicas entre o gás e as superfícies dos recipientes.

Temperaturas características – Uma molécula é formada pela ligação de dois ou mais átomos, de tal forma que a energia total é menor do que a soma das energias dos constituintes. Os vínculos são normalmente de origem iônica (cloreto de sódio) ou covalente (metano). Os diagramas dos níveis de energia para as moléculas são significativamente mais complicados do que para os átomos, porque além dos níveis de energia correspondentes aos diferentes arranjos eletrônicos, existem também diferentes estados correspondentes aos movimentos vibracionais e rotacionais (Svanberg, 1992). Analisando-se os níveis estacionários de uma molécula com a equação de Schrödinger, verifica-se que os termos de energia potencial misturam as variáveis, de modo que não consegue-se decompor a energia total, em termos parciais dos movimentos vibracional, rotacional e eletrônico. Entretanto, através de resultados experimentais (Bunge, 1977), constatou-se que existe a possibilidade de se tentar obter soluções aproximadas, separando-se convenientemente os três movimentos. Como os espectros de rotação pura, de vibração pura e eletrônico ocupam diferentes regiões de frequência, geralmente podem ser analisados separadamente sem grandes erros. Como as massas dos núcleos são milhares de vezes maiores que as massas dos elétrons, estes se movimentam muito mais depressa do que os núcleos, em função disto verifica-se que a energia eletrônica e a energia de repulsão dos núcleos atuam juntas. Os movimentos de rotação e vibração dos núcleos podem ser separados, dado que as escalas de energia entre os diferentes estados, são muito diferentes. Na ordem de 0.001eV entre os estados de rotação (em muitas aplicações podem ser aproximados como um processo contínuo), e na ordem 0.1eV entre os estados de vibração (que devem ser considerados em escala discreta). Em geral associa-se o intervalo de energia entre estados com as chamadas temperaturas características, estimadas pela relação entre o valor da energia e a constante de Boltzmann (k). Na literatura comumente apresentam-se tabelas (Fay, 1965; Bird, 1994), que relacionam para diferentes moléculas os valores das temperaturas características de rotação, de vibração, de dissociação e de ionização, cujos valores são crescentes nesta mesma ordem. Na literatura não encontram-se referências sobre uma temperatura característica para a energia eletrônica, mas encontram-se tabelados valores para a energia eletrônica do primeiro estado excitado (razão entre esta energia e a constante de Boltzmann), cuja magnitude ($>10000K$) é maior do que a energia do movimento vibracional ($\approx 1000K$).

Velocidade de spin – Na descrição macroscópica de um gás poliatômico define-se a velocidade peculiar angular como: $\Omega = \omega - s$, sendo ω a velocidade angular e s a velocidade de *spin*. A velocidade de *spin* (Kremer, 1995) é determinada pela relação: $s = m\sigma/I$, sendo m a massa molecular do gás, I o momento de inércia da molécula e σ a razão entre a densidade de *spin* e a densidade de massa.

Bibliografia

Abbott, M.B. **Computational Hydraulics**. Pitman, London, 1979.

Abramowitz, M., Stegun, I.A. **Handbook of Mathematical Functions**. U. S. Department of Commerce, National Bureau of Standards, Washington, 1972.

Adair III, T.W., Avery, D.A., Squire, C.F., Wolfson, S. Temperature dependence of thermomagnetic torque effect on N₂ gas. **Phys. Rev. Letters** **20**, 142, 1968.

Agrawal, H. Construction of molecular dynamics like cellular automata models for simulation of compressible fluid dynamic systems. **LANL Archive comp-gas/9905002 v1**, 1999.

Ahrens, J.H., Dieter, U. Efficient table-free sampling methods for the exponential, Cauchy, and normal distributions. **Commun. ACM**, **31 (11)**, 1330, 1988.

Alagar, V.S. The distribution of the distance between random points. **J. Appl. Prob.** **13**, 558, 1976.

Amari, S., Yoshida, K., Kanatani, K.-I., A mathematical foundation for statistical neurodynamics. **SIAM J. Appl. Math.** **33**, 95, 1977.

Amari, S., Mathematical foundation of neurocomputing. **Proceedings of the IEEE** **78**, 1443, 1990.

Amon Filho, J. Tensões e correntes induzidas em circuitos paralelos de linhas de transmissão e seus efeitos nas lâminas de aterramento dos seccionadores. In: **Transitórios Elétricos e Coordenação de Isolamento**, Furnas, UFF/EDUFF, Rio de Janeiro, 1987.

Anderson, S.L. Random number generators on vector supercomputers and other advanced architectures. **SIAM Review** **32 (2)**, 221, 1990.

Arfken, G.B., Weber, H.J. **Mathematical Methods for Physicists**. Academic Press, New York, 1995.

Arkilic, E.B., Breuer, K.S., Schmidt, M.A. Mass flow and tangential momentum accommodation in silicon micromachined channels. **J. Fluid Mech.** **437**, 29, 2001.

Atkins, P.W. **Molecular Quantum Mechanics**. Clarendon Press, Oxford, 1994.

Atkins, P.W. **Physical Chemistry**. Clarendon Press, Oxford, 1995.

Atkins, P.W. **Moléculas**. Edusp, São Paulo, 2000.

Baras, F., Mansour, M.M., Garcia, A.L. A simple model for nonequilibrium fluctuations in a fluid. **Am. J. Phys.** **64 (12)**, 1488, 1996.

Barker, J.A., Auerbach, D.J. Gas-surface interactions and dynamics; thermal energy atomic and molecular beam studies. **Surface Science Reports** **4**, 1, 1985.

Barnett, R.M. e outros. Particle physics summary. **Rev. Mod. Phys.** **68 (3)**, 611, 1996.

Barrow, G.B. **The Structure of Molecules**. W.A. Benjamin, New York, 1963.

Barsotti, L. **Geometria Analítica**. UFPR, Curitiba, 1968.

Battaner, E., Florido, E. The rotation curve of spiral galaxies and its cosmological implications. **LANL Archive astro-ph/0010475 v1**, 2000.

Battaner, E., Florido, E., Jimenez-Vicente, J. The truncation of stellar discs: the magnetic hypothesis. **LANL Archive astro-ph/0204073 v2**, 2002.

Beenakker, J.J.M., Scoles, G., Knaap, H.F.P., Jonkman, R.M. **Phys. Lett.** **2**, 5, 1962.

Beenakker, J.J.M. Transport properties in gases in the presence of external fields. **Transport phenomena. Lecture Notes in Physics**, **31**, 413, 1974.

Bendat, J.S., Piersol, A.G. **Random Data**. J. Wiley & Sons, Inc., New York, 1986.

Benson, S.W., Berend, G.C., Wu, J.C. Classical model for vibrational and rotational excitation of diatomic molecules by collision. II. Interaction with arbitrary potential functions. **J. Chem. Physics** **37 (7)**, 1386, 1962.

Berend, G.C., Benson, S.W. Vibration-vibration energy transfer between diatomic molecules. **J. Chem. Physics** **51 (4)**, 1480, 1969.

Berend, G.C., Thommarson, R.L. Vibrational relaxation of HF and DF. **J. Chem. Physics** **58 (8)**, 3203, 1973.

Billing, G.D. **Dynamics of Molecule Surface Interactions**. J. Wiley & Sons, Inc., New York, 2000.

Billingsley, P. **Probability and Measure**. J. Wiley & Sons, Inc., New York, 1995.

Bird, G.A. Direct simulation and the Boltzmann equation. **Phys. Fluids** **13** (11), 2676, 1970.

Bird, G.A. Direct simulation of high-vorticity gas flows. **Phys. Fluids** **30** (2), 364, 1987.

Bird, G.A. Comment on "False collisions in the direct simulation Monte Carlo method". [Phys. Fluids 31, 2047 (1988)], **Phys. Fluids A** **1** (5), 897, 1989.

Bird, G.A. **Molecular Gas Dynamics and the Direct Simulation of Gas Flows**. Clarendon Press, Oxford, 1994.

Bird, R.B., Stewart, W.E., Lightfoot, E.N. **Fenômenos de Transporte**. LTC Editora, Rio de Janeiro, 2004.

Bloch, S.C., Dressler, R. Statistical estimation of π using random vectors. **Am. J. Phys.** **67** (4), 298, 1999.

Blömer, J., Beylich, A.E. Molecular dynamics simulation of energy accommodation at gas-surface interfaces. In: **Rarefied Gas Dynamics**. Edited by R. Brun, R. Campargue, R.Gatignol, J.-C.Lengrand, Cépa Duès - Éditions, vol. 1, 341, 1999.

Bogdanov, A.V., Dubrovskiy, G.V., Krutikov, M.P., Kulginov, D.V., Strelchenya, V.M. **Interaction of Gases with Surfaces**. Springer-Verlag, Berlin, 1995.

Borgnakke, C., Larsen, P.S. Statistical collision model for Monte Carlo simulation of polyatomic gas mixture. **J. Computational Phys.** **18**, 405, 1975.

Borisov, S.F. A study of gas molecules energy and momentum accommodation on a controlled surface. In: **Rarefied Gas Dynamics**. Edited by A.E. Beylich, VCH, 1412, 1991.

Borisov, S.F., Sazhin, O.V., Sharipov, F.M., Grachyov, I.A. Tangential momentum accommodation on atomic clean and contaminated surface. In: **Rarefied Gas Dynamics**. Edited by R. Brun, R. Campargue, R.Gatignol, J.-C.Lengrand, Cépa Duès - Éditions, vol. 1, 333, 1999.

Borman, V.D., Krylov, S.Yu., Nikolaev, B.I., Troyan, V.I., Frolov, B.A. A study of the interaction between nonspherical molecules and a surface using the thermomagnetic effect in a Knudsen gas. **Physica A** **117**, 531, 1983.

Borman, V.D., Laz'ko, V.S., Nikolaev, B.I. Effect of a periodic variation of the coefficient of heat transfer in the Knudsen molecular gas placed in magnetic field. **Sov. Phys.-JETP** **36** (3), 466, 1973.

Borman, V.D., Laz'ko, V.S., Nikolaev, B.I. Effect of a magnetic field on heat transport in tenuous molecular gases. **Sov. Phys.-JETP** **39** (4), 657, 1974.

Borman, V.D., Maksimov, L.A., Nikolaev, B.I., Troyan, V.I. Influence of an external field on transport effects in a Knudsen molecular gas. **Sov. Phys.-DOKLADY** **17** (12), 1170, 1973.

Borman, V.D., Maksimov, L.A., Nikolaev, B.I., Troyan, V.I. Kinetic phenomena in a Knudsen gas with rotational degrees of freedom. **Sov. Phys.-JETP** **37** (2), 269, 1973a.

Borman, V.D., Nikolaev, B.I., Ryabov, V.A. Investigation of the thermal conductivity of oxygen in parallel stationary and alternating magnetic fields at low pressure. **Sov. Phys.-JETP** **40** (4), 684, 1975.

Boyar, J. Inferring sequences produced by pseudo-random number generators. **J. Ass. Comp. Machinery** **36** (1), 129, 1989.

Boyd, I.D. Relaxation of discrete rotational energy distributions using a Monte Carlo method. **Phys. Fluids A** **5** (9), 2278, 1993.

Broadwell, J.E. Study of rarefied shear flow by the discrete velocity method. **Fluid Mech.** **19**, 401, 1964.

Bunge, A.V. **Introdução à Química Quântica**. Editora Edgard Blücher, São Paulo, 1977.

Cao, Y.J., Jiang, L., Wu, Q.H. An evolutionary programming approach to mixed-variable optimization problems. **Appl. Math. Modelling** **24**, 931, 2000.

Cercignani, C. **The Boltzmann Equation and its Applications**. Springer-Verlag, New York, 1988.

Cercignani, C. **Rarefied Gas Dynamics**. Cambridge University Press, Cambridge, 2000.

Cercignani, C., Illner, R., Pulvirenti, M. **The Mathematical Theory of Dilute Gases**. Springer-Verlag, New York, 1994.

Cercignani, C., Lampis, M. Kinetic models for gas-surface interactions. **Transp. Theory Statist. Phys.** **1** (2), 101, 1971.

Cercignani, C., Lampis, M. Kinetic theory analysis of the Scott effect. In: **Rarefied Gas Dynamics**. Edited by V.Boffi/C.Cercignani, B.G. Teubner Stuttgart, 336, 1986.

CERN - Conseil Européen pour la Recherche Nucléaire, Monte Carlo Techniques. <http://www.cern.ch>, 2002.

- Chapman, S., Cowling, T.G. **The Mathematical Theory of Non-Uniform Gases**. Cambridge University Press, Cambridge, 1990.
- Chauhan, B.C. Solar magnetic field profile: a natural consequence of RSFP scenario. **LANL Archive hep-ph/0204160 v1**, 2002.
- Clarke, R.T. **Stochastic Processes For Water Scientists**. J. Wiley & Sons, Inc., Chichester, 1998.
- Collings, B.J. Compound random number generators. **J. Am. Statist. Assoc.** **82 (398)**, 525, 1987.
- Compaq Computer Corporation. **Compaq Fortran. Language Reference Manual**. Houston, 1999.
- Cook, R.D., Johnson, M.E. A family of distributions for modelling non-elliptically symmetric multivariate data. **J. R. Statist. Soc. B** **43 (2)**, 210, 1981.
- Coron, F. Monte Carlo simulation for industrial problems and perspectives. **Am. Inst. Aero. and Astro. J.** **30**, 117, 1992.
- Coulibaly, I., Lécot, C. Particle simulations of the Kac model of the Boltzmann equation. **J. Comp. App. Math.** **87**, 169, 1997.
- Cumin, L.M.G. **Fenômenos de Transporte em um Gás Rarefeito em Rotação com Evaporação e Condensação nas Superfícies**. Tese de Doutorado, UFPR, Curitiba, 2000.
- Dahl, D.A., Atwood, C.L., LáViolette, R.A. A random-walk pseudorandom byte generator. **Appl. Math. Modelling** **24**, 771, 2000.
- Devore, J.L. **Probability and Statistics**. Duxbury, Pacific Grove, 2000.
- Doll, J.D. A simple model for the internal mode dependence of gas/solid-surface sticking probabilities. **J. Chem. Phys.** **66 (12)**, 5709, 1977.
- Fay, J.A. **Molecular Thermodynamics**. Addison-Wesley, Reading, 1965.
- Fazzio, A., Watari, K. **Introdução à Teoria dos Grupos**. Editora UFSM, Santa Maria, 1998.
- Fefferman, C.L. Existence and smoothness of the Navier-Stokes equation. **www.claymath.org**, Clay Mathematics Institute, 2000.
- Fernandes, A.S. **Teoria Cinética dos Gases Poliatômicos**. Tese de Doutorado, USP, São Paulo, 1996.

- Ferrière, K.M. The interstellar environment of our galaxy. **Rev. Mod. Phys.** **73** (4), 1031, 2001.
- Fill, H.D., Freitas, C., Kaviski, E., Chella, M.R., Mine, M.R.M. Comparação de parâmetros estatísticos de séries de vazões censuradas ao nível mensal e diário - Aplicação para pequenas centrais hidrelétricas. **RBRH – Rev. Bras. Rec. Hid.** **11** (2), 37, 2006.
- Fishman, G.S., Moore, L.R. A statistical evaluation of multiplicative congruential random number generators with modulus $2^{31}-1$. **J. Am. Statist. Assoc.** **77** (377), 129, 1982.
- Flanders, P., Gov, S., Shtrikman, S., Thomas, H. On the spinning motion of the hovering magnetic top. **LANL Archive physics/9803044 v1**, 1998.
- Fushimi, M., Tezuka, S. The k-distribution of generalized feedback shift register pseudorandom numbers. **Commun. ACM**, **26** (7), 516, 1983.
- Gershenfeld, N. **The Nature of Mathematical Modeling**. Cambridge University Press, Cambridge, 1999.
- Gibbs, P., Geim, A. Is magnetic levitation possible? **www.weburbia.com/physics/general/levitation**, 1997.
- Gillespie, D.T. An exact Markovian analysis of effusion. **Am. J. Phys.** **61**(7), 595, 1993.
- Gilks, W.R., Best, N.G., Tan, K.K.C. Adaptive rejection Metropolis sampling within Gibbs sampling. **Appl. Statist.** **44** (4), 455, 1995.
- Goldstein, H. **Classical Mechanics**. Addison-Wesley Publishing Company, Inc., Reading, 1969.
- Gomide, F.L.S. Noções de Estatística e Probabilidade. In: **Hidrologia Básica**, Ed. Edgard Blücher-MEC, São Paulo, 1976.
- Gomide, F.L.S. Estimativa de valores médios de variáveis hidrológicas. Parte II: Utilização de modelos lineares. **III Simpósio Brasileiro de Hidrologia e Recursos Hídricos**, Brasília, 1979.
- Gov, S., Shtrikman, S., Thomas, H. On the dynamical stability of the hovering magnetic top. **LANL Archive physics/9803020 v1**, 1998.
- Graham, R.L., Knuth, D.E., Patashnik, O. **Matemática Concreta**. LTC Editora, Rio de Janeiro, 1995.

Grasso, D., Rubinstein, H.R. Magnetic fields in the early universe. **LANL Archive astro-ph/0009061**, 2000.

Hamilton, J.D. **Time Series Analysis**. Princeton University Press, Princeton, 1994.

Hammersley, J.M., Handscomb, D.C. **Monte Carlo Methods**. Chapman and Hall, London, 1979.

Hardy, R.L. Multiquadric equations of topography and irregular surfaces. **J. Geophys. Res.** **76 (8)**, 1905, 1971.

Hash, D.B., Moss, J.N., Hassan, H.A. Direct simulation of diatomic gases using the generalized hard sphere model. **J. Thermophysics Heat Transfer** **8 (4)**, 758, 1994.

Hassan, H.A., Hash, D.B. A generalized hard-sphere model for Monte Carlo simulation. **Phys. Fluids A** **5 (3)**, 738, 1993.

Heer, C.V. **Statistical Mechanics, Kinetic Theory, and Stochastic Processes**. Academic Press, 1970.

Heermann, D.W. **Computer Simulations Methods in Theoretical Physics**. Springer-Verlag, New York, 1990.

Hermans, L.J.F. Non-spherical molecule-surface interaction and transport phenomena in the Knudsen regime. In: **Rarefied Gas Dynamics**. Edited by H. Oguchi, Un. Tokio Press, 333, 1984.

Hermans, L.J.F., van der Tol, J.J.G.M., Beenakker, J.J.M. Angular momentum polarization produced by molecule-surface collisions in a Knudsen flow. **J. Chem. Phys.** **84 (2)**, 1029, 1986.

Hermans, L.J.F., Horne, R., Kuscer, I. Influence of surface quality on Knudsen flow of rotating molecules as measured by the field effect. In: **Rarefied Gas Dynamics**. Edited by A.E. Beylich, VCH, 1318, 1991.

Ho, C.-M., Tai, Y.-C. Micro-electro-mechanical-systems (MEMS) and fluid flows. **Annu. Rev. Fluid Mech.** **30**, 579, 1998.

Hoel, P.G. **Estatística Matemática**. Guanabara Dois, Rio de Janeiro, 1980.

Horne, R., Hermans, L.J.F., Krylov, S.Yu., Kuscer, I. Orientational dependence of magnetic field effects in a molecular Knudsen gas. **Physica A** **151**, 341, 1988.

Horne, R., Hermans, L.J.F. Rotational polarization produced by molecule LIF(001) collisions in a Knudsen particle flow between 78 and 695 K. **J. Chem. Phys.** **91 (2)**, 1261, 1989.

- Hsu, S.K., Snider, R.F. Influence of boundary conditions on the thermomagnetic torque. **Phys. Fluids** **14**(3), 517, 1971.
- Hutchinson, D.W. A new uniform pseudorandom number generator. **Commun. ACM** **9** (6), 432, 1966.
- Illner, R., Wagner, W. A random discrete velocity model and approximation of the Boltzmann equation. **J. Statist. Physics** **70** (3/4), 773, 1993.
- International Business Machines Corporation. **IBM System/360: Scientific Subroutine Package**. Version III. Programmer's manual. Program number 360A-CM-03X, New York, 1970.
- International Mathematical and Statistical Libraries, Inc. **IMSL Library Reference Manual**. Houston, 1982.
- Ivanov, M.S., Markelov, G.N., Gimelshein, S.F., Mishina, L.V., Krylov, A.N., Grechko, N.V. High-altitude capsule aerodynamics with real gas effects. **J. Spacecr. Rockets** **35** (1), 16, 1998.
- Ivanov, M.V., Schmelcher, P. Finite-difference calculations for atoms and diatomic molecules in strong magnetic and static electric fields. **LANL Archive physics/0006017 v1**, 2000.
- Jackson, J.D. **Classical Electrodynamics**. J. Wiley & Sons, Inc., New York, 1998.
- Jacoboni, C., Reggiani, L. The Monte Carlo method for the solution of charge transport in semiconductors with applications to covalent materials. **Rev. Mod. Phys.** **55** (3), 645, 1983.
- Jacobs, D.C., Kolasinski, K.W., Shane, S.F., Zare, R.N. Rotational population and alignment distributions for inelastic scattering and trapping/desorption of NO on Pt(111). **J. Chem. Phys.** **91** (5), 3182, 1989.
- James, F. RANLUX: A Fortran implementation of the high-quality pseudorandom number generator of Lüscher. **Comp. Phys. Comm.** **79**, 111, 1994.
- Johnson, N.L., Kotz, S. **Distributions in Statistics: Continuous Univariate Distributions-2**. J. Wiley & Sons, Inc., New York, 1970.
- Johnson, N.L., Kotz, S. **Distributions in Statistics: Continuous Multivariate Distributions**. J. Wiley & Sons, Inc., New York, 1976.
- Kaviski, E. **Métodos de Regionalização de Eventos e Parâmetros Hidrológicos**. Tese de Mestrado, UFPR, Curitiba, 1992.

Kaviski, E. Uso do método DSMC no cálculo da transferência de calor através de um gás rarefeito entre dois cilindros em rotação. **XXII Congresso Nacional de Matemática Aplicada e Computacional**, Santos, 1999.

Kaviski, E. Representação de números de ponto flutuante. **XXIV Congresso Nacional de Matemática Aplicada e Computacional**, Belo Horizonte, 2001.

Kaviski, E. Knudsen flow. **Mensagem eletrônica enviada para j.j.g.m.v.d.tol@tue.nl, march 07, 2003.**

Kaviski, E., Kremer, G.M. Transport of mass and energy of polyatomic gases in magnetic fields computed by a Monte Carlo algorithm. **Continuum Mech. Thermodyn.** **16(4)**, 353, 2004.

Kaviski, E., Cumin, L.M.G. Análise probabilística da estabilidade de treliças pelo método de Monte Carlo. **Proceedings of the XXVI Iberian Latin-American Congress on Computational Methods in Engineering - CILAMCE 2005**, Paper CIL 16-0213, Guarapari, 2005.

Kaviski, E., Cumin, L.M.G., Prado, A.L. Solução das equações do escoamento transitório em condutos pelo esquema de Preissmann. **Proceedings of the XXVII Iberian Latin-American Congress on Computational Methods in Engineering - CILAMCE 2006**, Paper 27-543, Belém, 2006.

Kendall, M.G.. **A Course in the Geometry of n Dimensions**. Charles Griffin & Company Limited, London, 1961.

Kendall, M.G., Stuart, A. **The Advanced Theory of Statistics**. Vol. 1, Charles Griffin & Company Limited, London, 1969.

Knaap, H.F.P., Kuscer, I. Transport phenomena in molecular Knudsen gas. **Physica A** **104**, 95, 1980.

Knuth, D.E. **The Art of Computer Programming. Seminumerical Algorithms**. Vol. 2, Addison-Wesley Publishing Company, Inc., Reading, 1981.

Koonin, S.E., Meredith, D.C. **Computational Physics**. Fortran Version. Addison-Wesley Publishing Company, Inc., Reading, 1993.

Koura, K. Study of rotational distribution of N₂ in the ar free jet using two-parameter power gap model. **J. Chem. Phys.** **77 (10)**, 5141, 1982.

- Koura, K. Statistical inelastic cross-section model for the Monte Carlo simulation of molecules with discrete internal energy. **Phys. Fluids A** **4** (8), 1782, 1992.
- Koura, K. Study of rotational distribution of N₂ in the air free jet using two-parameter power gap model. **J. Chem. Phys.** **77** (10), 5141, 1982.
- Koura, K. Statistical inelastic cross-section model for the Monte Carlo simulation of molecules with continuous internal energy. **Phys. Fluids A** **5** (3), 778, 1993.
- Koura, K. Monte Carlo direct simulation of rotational relaxation of diatomic molecules using classical trajectory calculations: Nitrogen shock wave. **Phys. Fluids** **9** (11), 3543, 1997.
- Koura, K. Monte Carlo direct simulation of rotational relaxation of nitrogen through high total temperature shock waves using classical trajectory calculations. **Phys. Fluids** **10** (10), 2689, 1998.
- Kreith, F., Bohn, M.S. **Princípios de Transferência de Calor**. Thomson, São Paulo, 2003.
- Kremer, G.M. **A Equação de Boltzmann e os Processos de Transporte em Gases**. DF-UFPR, Curitiba, 1995.
- Kronmal, R.A., Peterson Jr, A.V. A variant of the acceptance-rejection method for computer generation of random variables. **J. Am. Statist. Assoc.** **76** (374), 446, 1981.
- Krylov, S.Y., Borman, V.D., Nikolaev, B.I., Troyan, V.I. On the theory of the thermomagnetic effect in a Knudsen gas. **Sov. Phys.-JETP** **40** (6), 1053, 1975.
- Kuethe, A.M., Chow, C-Y. **Foundations of Aerodynamics**. J. Wiley & Sons, Inc., New York, 1986.
- Lacerda, E.G.M., Carvalho, A.C.P.L.F. Introdução aos Algoritmos Genéticos. In: **Sistemas Inteligentes**, Editora Universidade UFRGS/ABRH, Porto Alegre, 1999.
- Lahey Computer Systems, Inc. **Fortran 95: Language Reference**. Incline Village, 1998.
- Lai, D. Matter in strong magnetic fields. **Rev. Mod. Phys.** **73** (3), 629, 2001.
- Larina, I.N., Rykov, V.A. The boundary condition of the body surface for a diatomic gas. In: **Rarefied Gas Dynamics**. Edited by V. Boffi e C. Cercignani, B.G. Teubner, Stuttgart, 1318, 1986.
- L'Ecuyer, P. Efficient and portable combined random number generators. **Commun. ACM** **31** (6), 742, 1988.

Leon-Garcia, A. **Probability and Random Processes for Electrical Engineering**. Addison-Wesley Publishing Company, Inc., Reading, 1994.

Levi, A.C., Beenakker, J.J.M. Thermomagnetic torques in dilute gases. **Phys. Letters** **25A (5)**, 350, 1967.

Levi, A.C., McCourt, F.R., Hadju, J. Burnett coefficients in a magnetic field. I. General formulation for a polyatomic gas. **Physica** **42**, 347, 1969.

Levi, A.C., McCourt, F.R., Beenakker, J.J.M. Burnett coefficients in a magnetic field. II. The linear effects. **Physica** **42**, 363, 1969.

Lewis, P.A.W., Goodman, A.S., Miller, J.M. A pseudo-random number generator for the system/360. **IBM System J.** **8 (2)**, 136, 1969.

Lide, D.R. **Handbook of Chemistry and Physics**. 80 th Ed. 1999-2000, CRC Press, Boca Raton, 1999.

Liu, J.S., Chen, R. Sequential Monte Carlo methods for dynamic systems. **J. Am. Statistical Assoc.** **93 (443)**, 1032, 1998.

Lord, R.G. Application of the Cercignani-Lampis scattering kernel to direct simulation Monte Carlo calculations. In: **Rarefied Gas Dynamics**. Edited by A.E. Beylich, VCH, 1427, 1991.

Lord, R.G. Some extensions to the Cercignani-Lampis gas-surface scattering kernel. **Phys. Fluids A** **3 (4)**, 706, 1991a.

Lord, R.G. Some further extensions of the Cercignani-Lampis gas-surface interaction model. **Phys. Fluids** **7 (5)**, 1159, 1995.

Lord, R.G. Modeling vibrational energy exchange of diatomic molecules using the Morse interatomic potential. **Phys. Fluids** **10 (3)**, 742, 1998.

Lord, R.G. Modelling of inelastic intermolecular collisions and gas-surface interactions in DSMC calculations. In: **Rarefied Gas Dynamics**. Edited by R. Brun, R. Campargue, R. Gatignol, J.-C. Lengrand, Cépa Duès - Éditions, vol. 1, 305, 1999.

Lordi, J.A., Mates, R.E. Rotational relaxation in nonpolar diatomic gases. **Phys. Fluids** **13 (2)**, 291, 1970.

Luntz, A.C., Kleyn, W., Auerbach, D.J. Observational of rotational produced in molecule-surface collisions. **Phys. Rev. B** **25** (6), 4273, 1982.

Lüscher, M. A portable high-quality random number generator for lattice field theory simulations. **Comp. Phys. Comm.** **79** (2), 100, 1994.

Lüth, H. **Surfaces and Interfaces of Solids**. Springer-Verlag, Berlin, 1993.

Marques Jr, W. Comunicação Verbal. Curitiba, 2002.

Marsaglia, G. The exact-approximation method for generating random variables in a computer. **J. Am. Statist. Assoc.** **79** (385), 218, 1984.

Matsumoto, M., Nishimura, T. Mersenne Twister: A 623-dimensionally equidistributed uniform pseudo-random number generator. **ACM Trans. Model. Comput. Simul.** **8** (1), 3, 1998.

McCourt, F.R.W., Beenakker, J.J.M., Köller, W.E., Kuscer, I. **Nonequilibrium Phenomena in Polyatomic Gases. Dilute Gases**. Vol. 1, Clarendon Press, Oxford, 1990.

McCourt, F.R.W., Beenakker, J.J.M., Köller, W.E., Kuscer, I. **Nonequilibrium Phenomena in Polyatomic Gases. Cross sections, scattering and rarefield Gases**. Vol. 2, Clarendon Press, Oxford, 1991.

McKay, M.D., Beckman, R.J., Conover, W.J. A comparison of three methods for selecting values of input variables in the analysis of output from a computer code. **Technometrics** **21** (2), 239, 1979.

Meiburg, E. Comparison of the molecular dynamics method and the direct simulation Monte Carlo technique for flows around simple geometries. **Phys. Fluids** **29** (10), 3107, 1986.

Merzbacher, E. **Quantum Mechanics**. J. Wiley & Sons, Inc., New York, 1970.

Metropolis, N., Rosenbluth, A.W., Rosenbluth, M.N., Teller, A.H. Equation of state calculations by fast computing machines. **J. Chem. Phys.** **21** (6), 1087, 1953.

Milot, R. Quantum and classical dynamics of methane scattering. **LANL Archive physics/0106018 v1**, 2001.

Mödl, A., Robota, H., Segner, J., Vielhaber, W., Lin, M.C., Erti, G. Rotational state distributions of NO molecules after interaction with germanium surfaces. **J. Chem. Phys.** **83** (9), 4800, 1985.

Mohr, P., Taylor, B.N. CODATA recommended values of the fundamental physical constants: 1998. **Rev. Mod. Phys.** **72** (2), 351, 2000.

Monteiro, L.H.A. **Sistemas Dinâmicos**. Editora Livraria da Física, São Paulo, 2002.

Mouschovias, T.Ch. Magnetic braking of self-gravitating, oblate interstellar clouds. **Ap. J.** **228**, 159, 1979.

Mouschovias, T.Ch., Paleologou, E. The angular momentum problem and magnetic braking: an exact, time-dependent solution. **Ap. J.** **230**, 204, 1979.

Nachtsheim, C.J., Johnson, M.E. A new family of multivariate distributions with applications to Monte Carlo studies. **J. Am. Statistical Ass.** **84** (404), 984, 1988.

Nanbu, K. Theoretical basis of the direct simulation Monte Carlo method. In: **Rarefied Gas Dynamics**. Edited by V.Boffi/C.Cercignani, B.G. Teubner Stuttgart, 369, 1986.

Nanbu, K., Igarashi, S., Watanabe, Y. False collisions in the direct simulation Monte Carlo method. **Phys. Fluids** **31** (7), 2047, 1988.

Naylor, T.H., Balintty, J.L., Burdick, D.S., Chu, K. **Técnicas de Simulação em Computadores**. Vozes, Rio de Janeiro, 1966.

Newman, M.E.J., Barkema, G.T. **Monte Carlo Methods in Statistical Physics**. Clarendon Press, Oxford, 1999.

Ninomiya, H., Onishi, K. **Flow Analysis Using a PC**. CRC Press, Boca Raton, 1991.

Obeysekera, J.T.B., Yevjevich, V. A note on simulation of samples of gamma-autoregressive variables. **Water Resour. Res.** **21**(10), 1569, 1985.

Omelyan, I.P. Numerical integration of the equations of motion for rigid polyatomics: the matrix method. **LANL Archive physics/9901026 v1**, 1999.

Oran, E.S., Oh, C.K., Cybyk, B.Z. Direct simulation Monte Carlo: Recent advances and applications. **Annu. Rev. Fluid Mech.** **30**, 403, 1998.

Owen, A.B. Latin supercubo sampling for very high-dimensional simulations. **ACM Trans. Model. Comput. Simul.** **8** (1), 71, 1998.

Pádua, A.B., Pádua, C.G., Oliveira, M.D. **Aceleradores**. Editora da UEL, Londrina, 1999.

- Pandey, M.D., Sarkar, A.. Comparison of a simple approximation for multinormal integration with a importance sampling-based simulation method. **Probab. Engng. Mech.** **17**, 215, 2002.
- Panofsky, W.K.H., Phillips, M. **Classical Electricity and Magnetism**. Addison-Wesley Publishing Company, Inc., Reading, 1962.
- Papoulis, A. **Probability, Random Variables and Stochastic Processes**. McGraw-Hill Book Company, New York, 1965.
- Park, S.K., Miller, K.W. Random number generators: good ones are hard to find. **Commun. ACM** **31** (10), 1192, 1988.
- Pathria, R.K. A statistical study of randomness among the first 10,000 digits of π . **Mathematics of Computation** **16**, 188, 1962.
- Pathria, R.K. **Statistical Mechanics**. Pergamon Press Inc., New York, 1984.
- Paulino, C.D., Turkman, M.A.A., Murteira, B. **Estatística Bayesiana**. Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 2003.
- Pebesma, E.J., Heuvelink, G.B.M. Latin hypercube sampling of gaussian random fields. **Technometrics** **41** (4), 303, 1999.
- Peretto, P. Collective properties of neural networks: A statistical physics approach. **Biol. Cyber.** **50**, 51, 1984.
- Phillips, D.T., Ravindran, A., Solberg, J.J. **Operations Research: Principles and Practice**. J. Wiley & Sons, Inc., New York, 1976.
- Ploss, H. On simulation methods for solving the Boltzmann equation. **Computing** **38**, 101, 1987.
- Prado, A.L., Kaviski, E., Cumin, L.M.G. Teoria de tráfego de fluido para um sistema macroscópico. **Proceedings of the 11th Brazilian Congress of Thermal Sciences and Engineering - ENCIT 2006**, Paper CIT06-0792, Curitiba, 2006.
- Press, W.H., Flannery, B.P., Teukolsky, S.A., Vetterling, W.T. **Numerical Recipes in Pascal**. Cambridge University Press, Cambridge, 1992.
- Rathakrishnan, E., Sreekanth, A.K. Monte Carlo molecular flow solutions to certain internal flow problems and their experimental verification. In: **Rarefied Gas Dynamics**. Edited by V.Boffi/C.Cercignani, B.G. Teubner Stuttgart, 461, 1986.

- Reed, P., Minsker, B., Goldberg, D.E. Designing a competent simple genetic algorithm for search and optimization. **Water Resour. Res.** **36** (12), 3757, 2000.
- Reitz, J.R., Milford, F.J., Christy, R.W. **Fundamentos da Teoria Eletromagnética**. Editora Campus, Rio de Janeiro, 1982.
- Rezende, S.M. **A Física de Materiais e Dispositivos Eletrônicos**. Editora da UFPE, Recife, 1996.
- Riechelmann, D., Nanbu, K. Monte Carlo direct simulation of the Taylor instability in rarefied gas. **Phys. Fluids A** **5** (11), 2585, 1993.
- Roache, P.J. **Fundamentals of Computational Fluid Dynamics**. Hermosa Publishers, Albuquerque, 1998.
- Ross, M.P., Hussain, A.K.M.F. Effects of cylinder length on transition to doubly periodic Taylor-Couette flow. **Phys. Fluids** **30** (2), 607, 1987.
- Ross, S.M. **Stochastic Processes**. J. Wiley & Sons, Inc., New York, 1996.
- Ross, S.M. **Introduction to Probability Models**. Academic Press, San Diego, 1997.
- Rubinstein, R.Y. **Simulation and the Monte Carlo Method**. J. Wiley & Sons, Inc., New York, 1981.
- Santos Filho, P.F. **Estrutura Atômica & Ligação Química**. Editora UNICAMP, Campinas, 1999.
- Schiozer, D. **Mecânica dos Fluidos**. LTC Editora, Rio de Janeiro, 1996.
- Schmeiser, B.W., Shalaby, M.A. Acceptance/rejection methods for Beta variate generation. **J. Am. Statist. Assoc.** **75** (371), 673, 1980.
- Schmeiser, B.W., Lal, R. Squeeze methods for generating gamma variates. **J. Am. Statist. Assoc.** **75** (371), 679, 1980.
- Schoenmakers, J.G.M., Heemink, A.W., Ponnambalam, K., Kloeden, P.E. Variance reduction for Monte Carlo simulation of stochastic environmental models. **Appl. Math. Modelling** **26** (8), 785, 2002.
- Scott, G.G. Review of gyromagnetic ratio experiments. **Rev. Mod. Phys.** **34** (1), 102, 1962.
- Scott, G.G., Sturmer, H.W., Willianson, R.M. Gas torque anomaly in weak magnetic fields. **Phys. Rew.** **158**, 117, 1967.

Scott, G.G., Sturner, H.W., Larchez, M.E. Thermomagnetic torque in dilute gases. **Phys. Rev. A** **2(3)**, 792, 1970.

Sears, F.W., Salinger, G.L. **Termodinâmica, Teoria Cinética e Termodinâmica Estatística**. Guanabara Dois, Rio de Janeiro, 1979.

Seber, G.A.F., Wild, C.J. **Nonlinear Regression**. J. Wiley & Sons, Inc., New York, 1998.

Sharipov, F. Onsager-Casimir reciprocity relation for the gyrothermal effect with polyatomic gases. **Phys.Rev. E**, **59 (5)**, 59, 1999.

Sharipov, F., Kremer, G.M. On the frame dependence of constitutive equations. I. Heat transfer through a rarefied gas between two rotating cylinders. **Continuum Mech. Thermodyn.** **7**, 57, 1995.

Sharipov, F., Seleznev, V. Data on internal rarefied gas flows. **J. Phys. Chem. Ref. Data**, **27 (3)**, 657, 1998.

Sharipov, F.M., Subbotin, E.A. On optimization of the discrete velocity method used in rarefied gas dynamics. **J. Appl. Math. Phys. (ZAMP)** **44**, 572, 1993.

Shchur, L.N., Butera, P. The RANLUX generator: resonances in a random walk test. **LANL Archive hep-lat/9805017 v3**, 1998.

Shliomis, M.I. Concerning one gyromagnetic effect in a liquid paramagnet. **Sov. Phys.-JETP** **39 (4)**, 701, 1974.

Sills, A., Pinsonneault, M.H., Terndrup, D.M. The angular momentum of very low mass stars. **LANL Archive astro-ph/0001065 v1**, 2000.

Sitz, G.O., Kummel, A.C., Zare, R.N. Direct inelastic scattering of N₂ from AG(111). I Rotational populations alignment. **J. Chem. Phys.** **89 (4)**, 2558, 1988.

Smith, A.F.M., Roberts, G.O. Bayesian computation via the Gibbs sampler and related Markov chain Monte Carlo methods. **J. R. Statist. Soc. B** **55 (1)**, 3, 1993.

Smith, G.D. **Numerical Solution of Partial Differential Equations**. Clarendon-Press, New York, 1985.

Smith, G.W., Scott, G.G. Dynamic behavior of the thermomagnetic gas torque. **Phys. Rev.** **188 (1)**, 433, 1969.

Stampfl, C., Scheffler, M. Mechanism of efficient carbon monoxide oxidation at Ru (0001). **LANL Archive cond-mat/9611220 v1**, 1996.

Stark, R.M., Nicholls, R.L. **Mathematical Foundations for Design: Civil Engineering Systems**. McGraw-Hill, New York, 1972.

Stoer, J., Bulirsch, R. **Introduction to Numerical Analysis**. Springer-Verlag, New York, 1980.

Sutton, P., Boyden, S. Genetic algorithms: A general search procedure. **Am. J. Phys.** **62 (6)**, 549, 1994.

Svanberg, S. **Atomic and Molecular Spectroscopy**. Springer-Verlag, New York, 1992.

Tadikamalla, P.R. Random sampling from the exponential power distribution. **J. Am. Statist. Assoc.** **75 (371)**, 683, 1980.

Tannehill, J.C., Anderson, D.A., Pletcher, R.H. **Computational Fluid Mechanics and Heat Transfer**. Taylor & Francis, Bristol, 1997.

Taylor, B.N. **Guide for the Use of the International System of Units (SI)**. U. S. Department of Commerce, National Institute of Standards and Technology, Washington, 1995.

Taylor, H.M., Karlin, S. **An Introduction to Stochastic Modeling**. Academic Press, San Diego, 1998.

Tiwari, S., Klar, A. An adaptive domain decomposition procedure for Boltzmann and Euler equations. **J. Computational and Applied Mathematics** **90**, 223, 1998.

Usami, M., Kato, S. Monte Carlo direct simulation for gas flows with vortices between concentric cylinders. **Am. Inst. Aero. and Astro. J.** **31**, 268, 1993.

van Dael, W. Experimental investigation of thermomagnetic torques in dilute nitrogen, **Phys. Letters** **26A (11)**, 523, 1968.

van der Tol, J.J.G.M., Hermans, L.J.F., Beenakker, J.J.M. Angular momentum polarization in a Knudsen flow; results for various gases on a Au- surface. **Physica A** **134A**, 216, 1985.

van der Tol, J.J.G.M., Hermans, L.J.F., Beenakker, J.J.M. Angular momentum polarization in a Knudsen flow; results for different surfaces. **Physica A** **139A**, 28, 1986.

van der Tol, J.J.G.M. Knudsen flow. **Mensagem eletrônica enviada para ekaviski@lactec.org.br, march 11, 2003.**

Wagner, W. A convergence proof for Bird's direct simulation Monte Carlo method for the Boltzmann equation. **J. Statist. Physics** **66 (3/4)**, 1011, 1992.

Wagner, W. Approximation of the Boltzmann equation by discrete velocity models. **J. Statist. Physics** **78 (5/6)**, 1555, 1995.

Waldmann, L. On a gyro-thermal effects with polyatomic gases in a magnetic field. Seminar: **Fundamental Problems in Statistical Mechanics II**, Netherlands, 1967.

Walter, E.J., Lewis, S.P., Rappe, A.M. First-principles study of carbon monoxide adsorption on zirconia-supported copper. **LANL Archive cond-mat/9912189 v1**, 1999.

Wegenkittl, S. Are there hyperbolas in the scatter plots of inversive congruential pseudorandom numbers? **J. Comput. Appl. Math.** **95**, 117, 1998.

Weinstein, D.H., Keeney, J. Some observations on the thermomagnetic gas-torque anomaly. **Phys. Rev. Lett.** **23**, 218, 1969.

Whalen, J.W. **Molecular Thermodynamics: A Statistical Approach**. J. Wiley & Sons, Inc., New York, 1991.

Wichmann, B.A., Hill, D. An efficient and portable pseudo-random number generator. **Appl. Statist.** **31**, 188, 1982.

Williamson, R.M., Roy, T.N. Thermomagnetic gas torque in apparatus with varied dimensions. **J. Chemical Phys.** **53 (6)**, 2478, 1970.

Wysong, I.J., Wadsworth, D.C. Assessment of direct simulation Monte Carlo phenomenological rotational relaxation models. **Phys. Fluids** **10 (11)**, 2983, 1998.

Yamanishi, N., Matsumoto, Y. The multi-stage reflection model for DSMC calculations. In: **Rarefied Gas Dynamics**. Edited by R. Brun, R. Campargue, R. Gatignol, J.-C. Lengrand, Cépa Duès - Éditions, vol. 1, 421, 1999.

Yanalak, M. Effect of gridding method on digital terrain model profile data based on scattered data. **J. Comput. Civ. Eng.** **17 (1)**, 58, 2003.

Zeiri, Y. Prediction of the lowest energy structure of clusters using a genetic algorithm. **Phys. Rev. E** **51** (4), R2769, 1995.

Fig 1.1

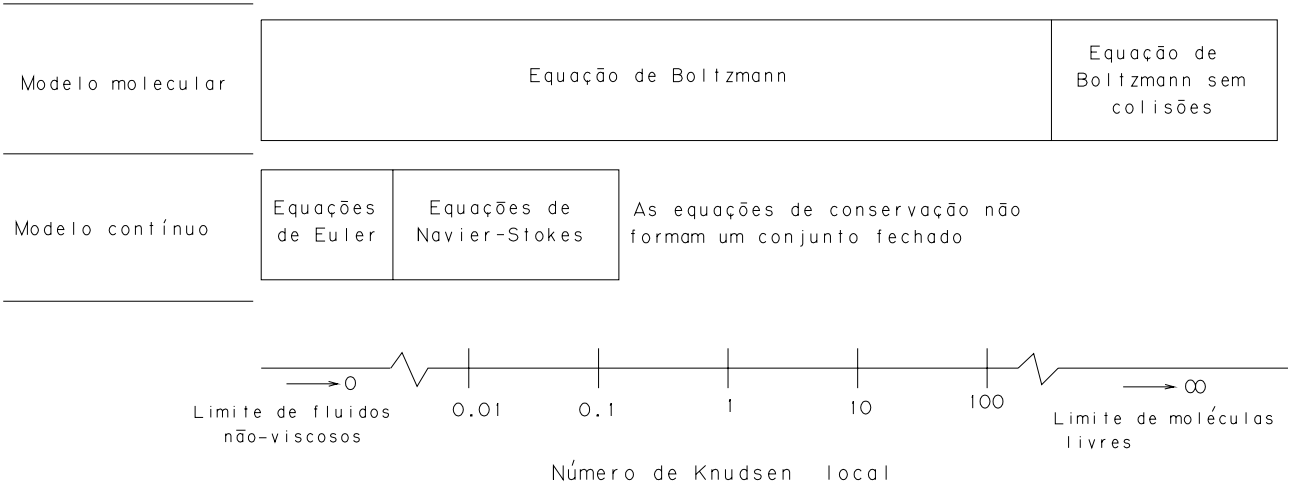


Fig. 2.3

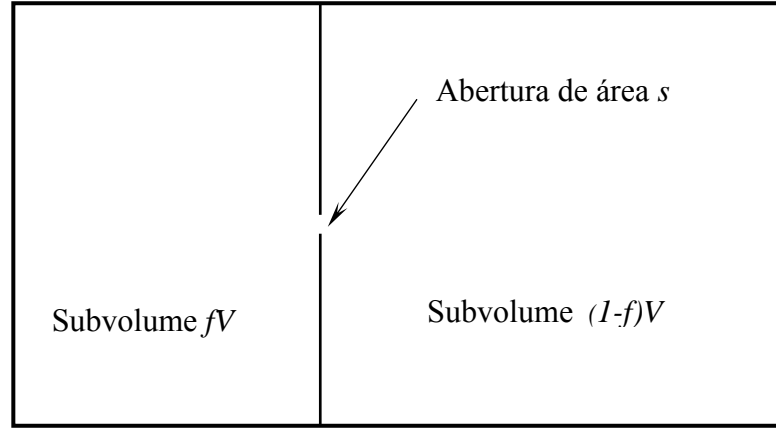


Fig. 2.4

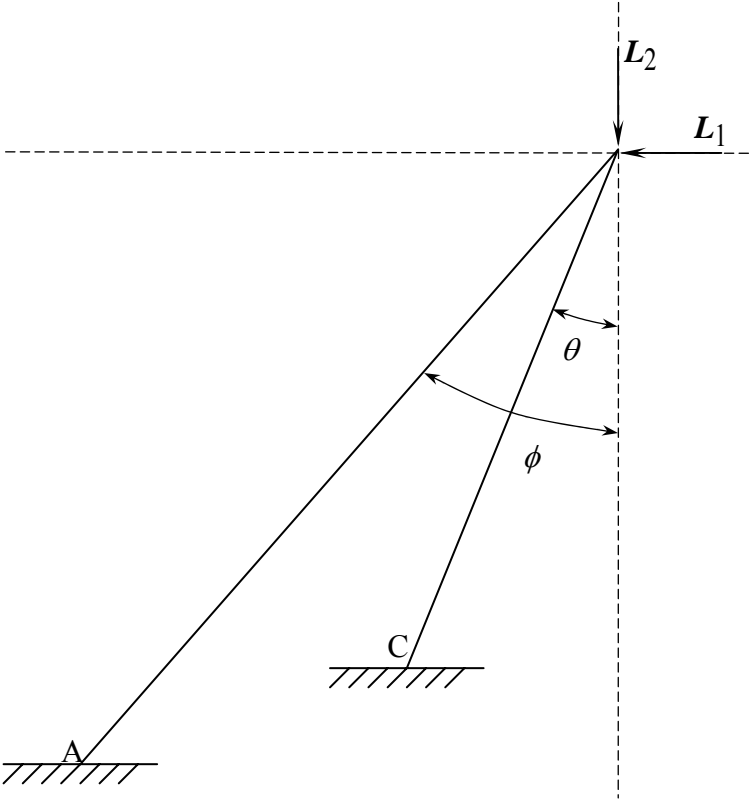


Fig 2.5

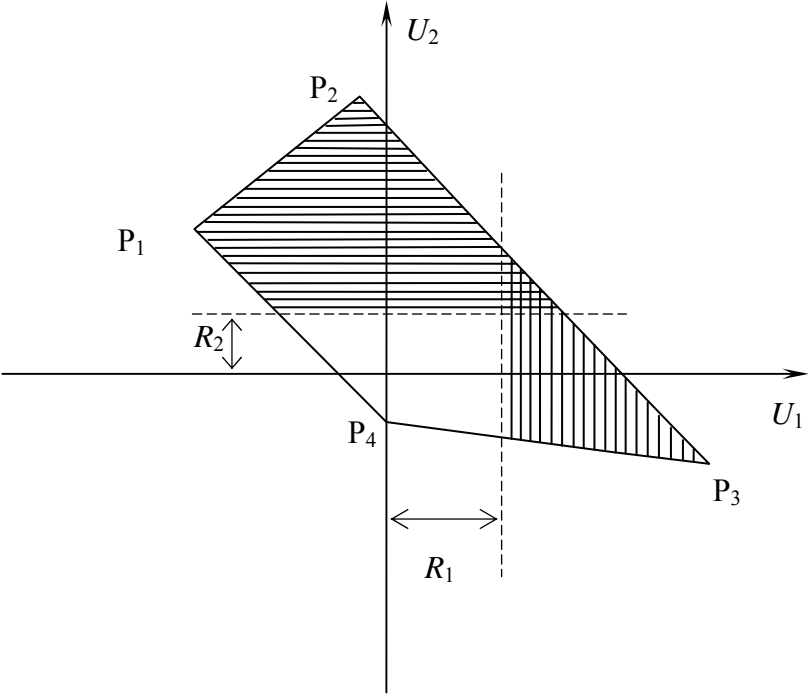


Fig. 3.1

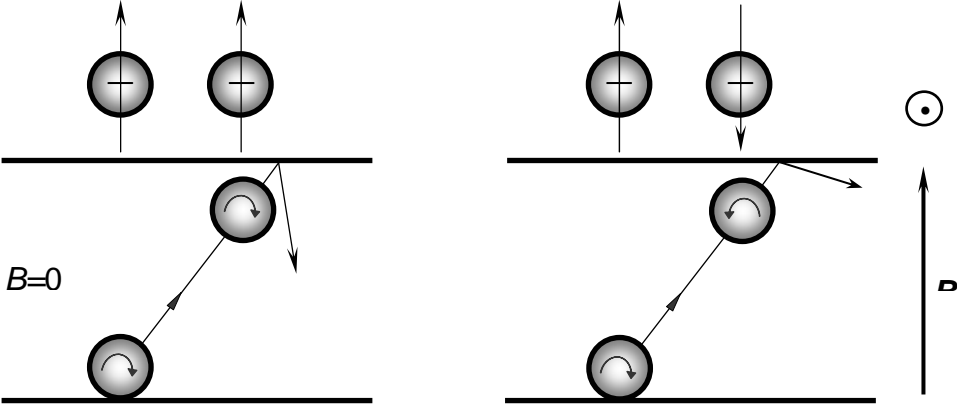


Fig. 3.2

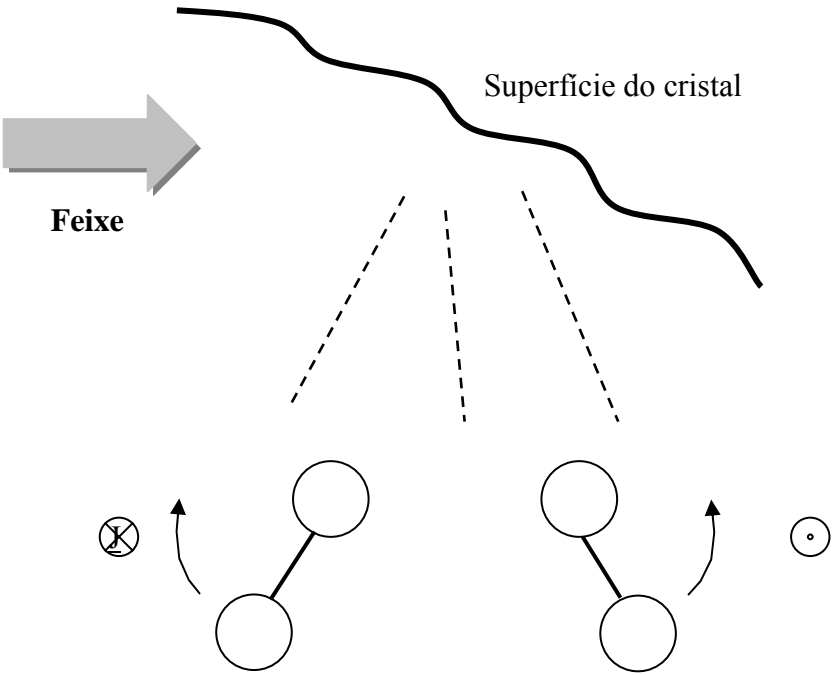


Fig. 3.3

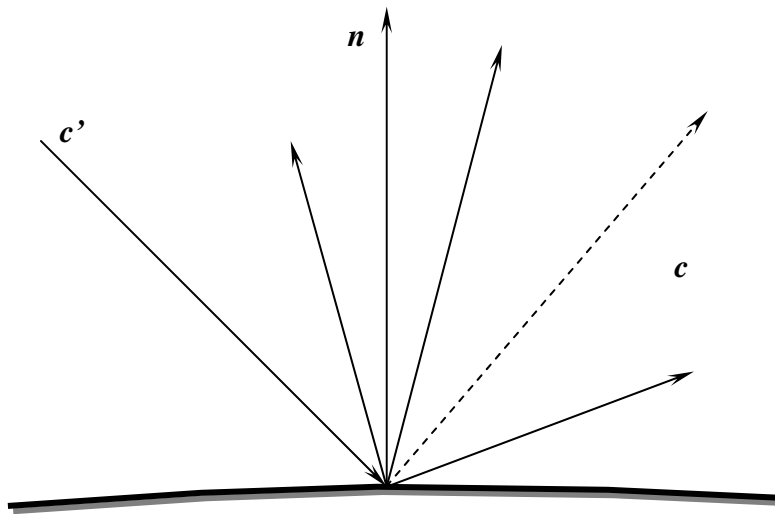


Fig. 3.5

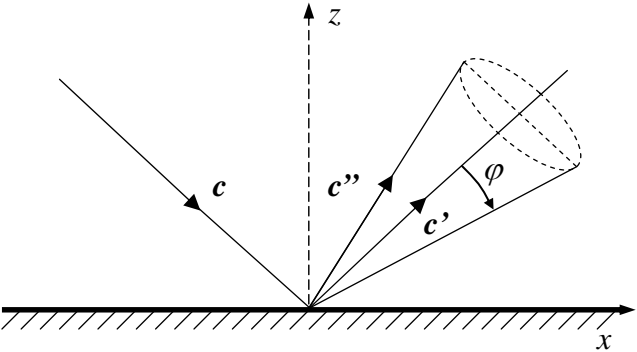


Fig. 3.4

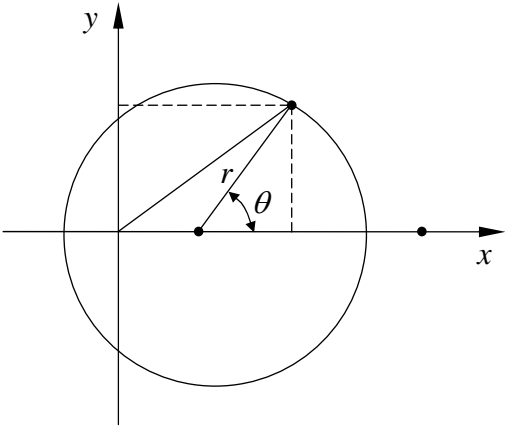


Fig. 4.3

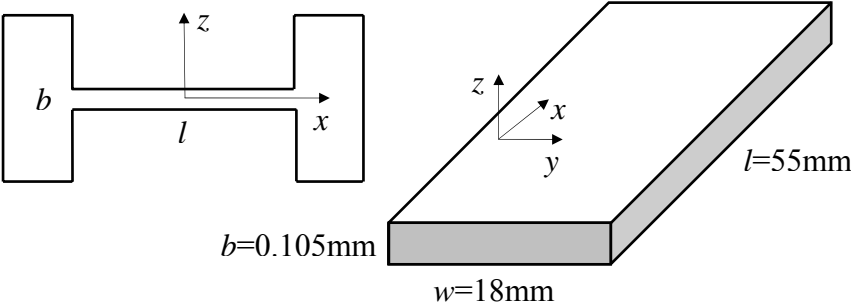


Fig. 4.4 – 4.12

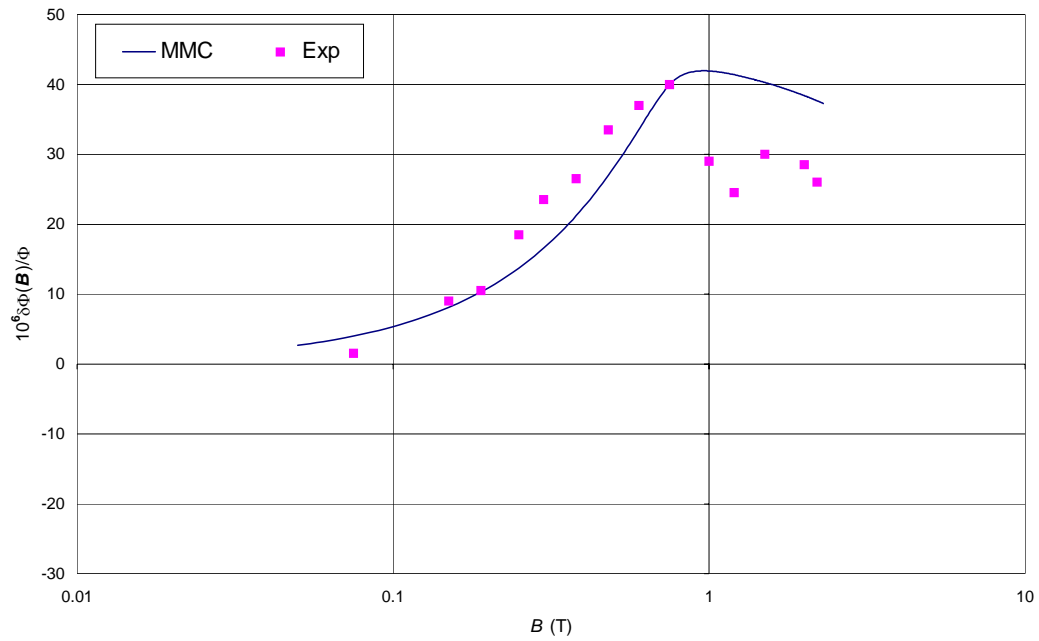


Figura 4.4. Razão do fluxo de massa $\delta\Phi(B)/\Phi$ para o gás N_2 num canal revestido com Au em função do campo magnético aplicado na direção \hat{x} .

Fig. 4.7 e 4.8

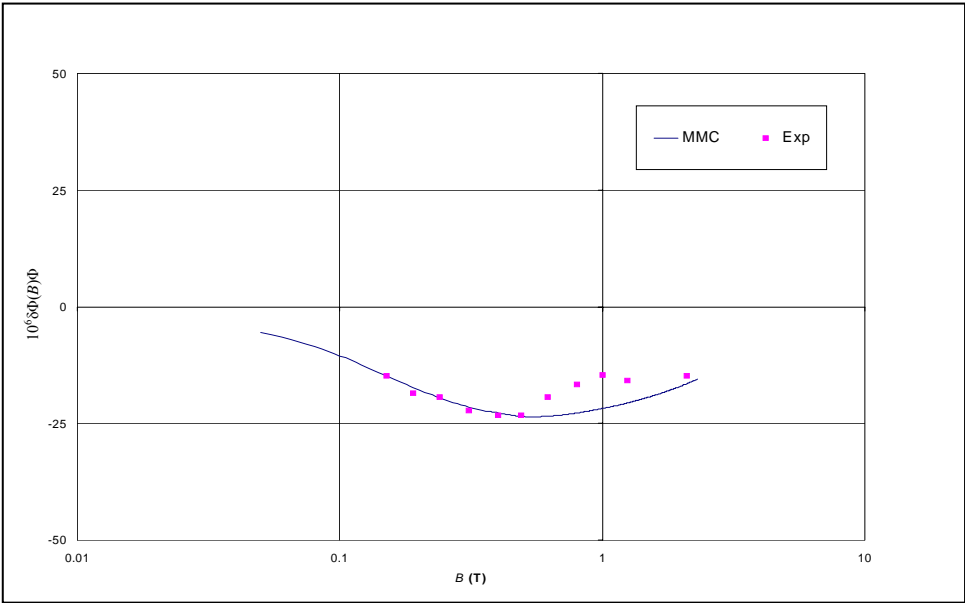
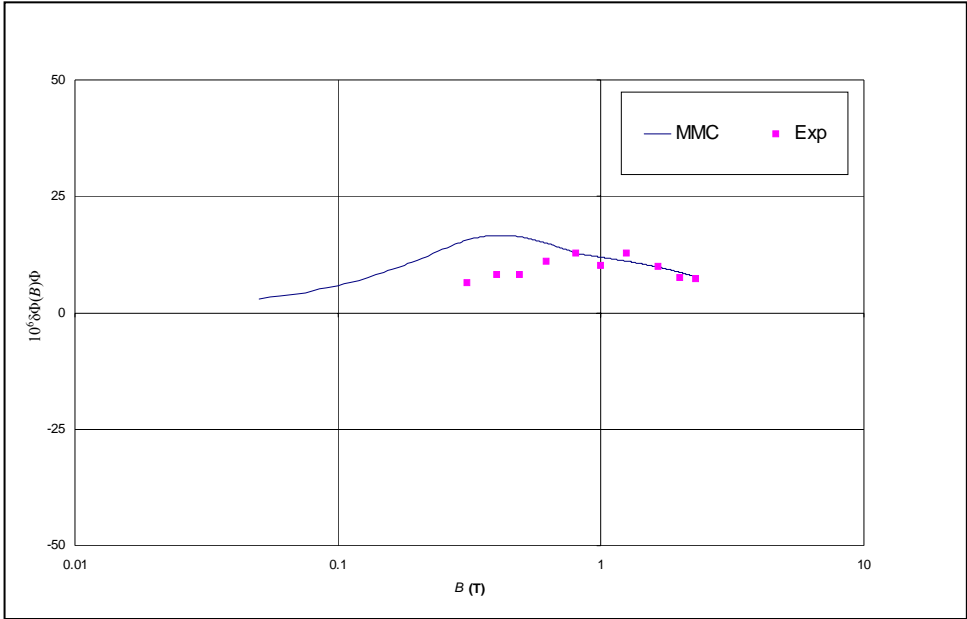


Fig. 4.9 e 4.10

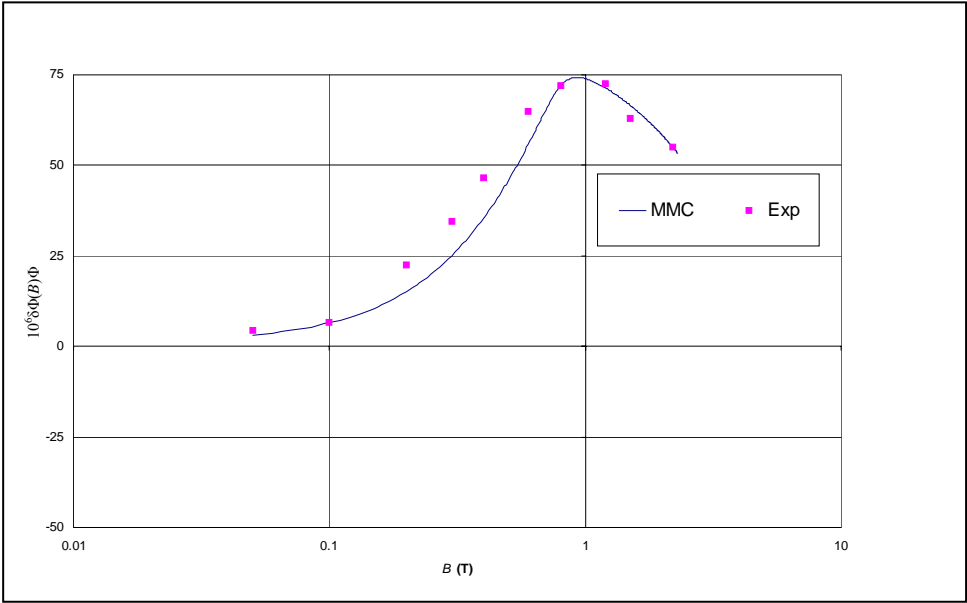
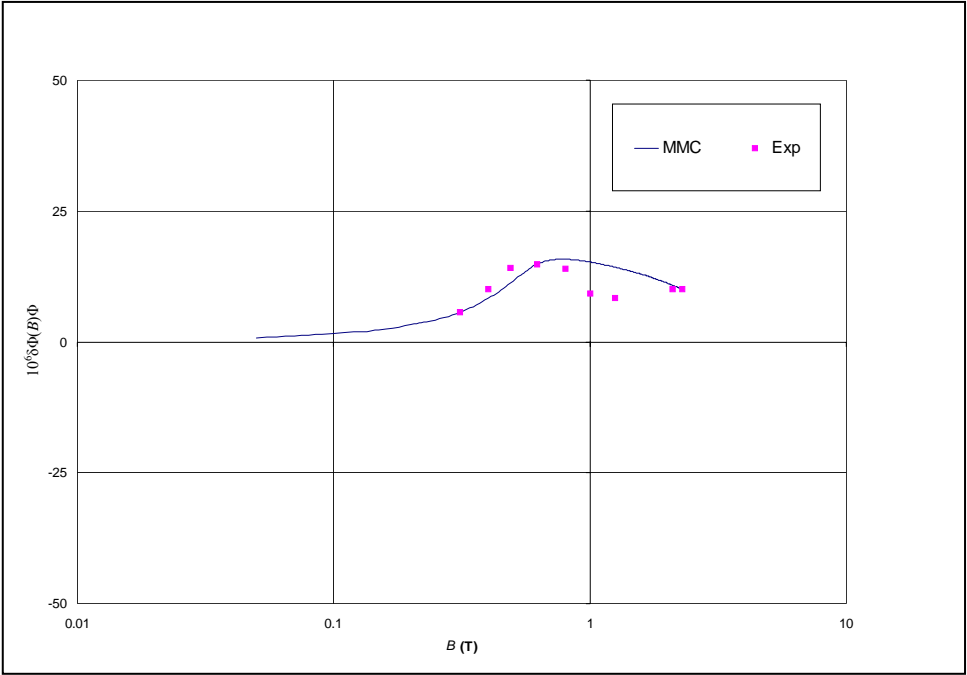


Fig. 4.11 e 4.12

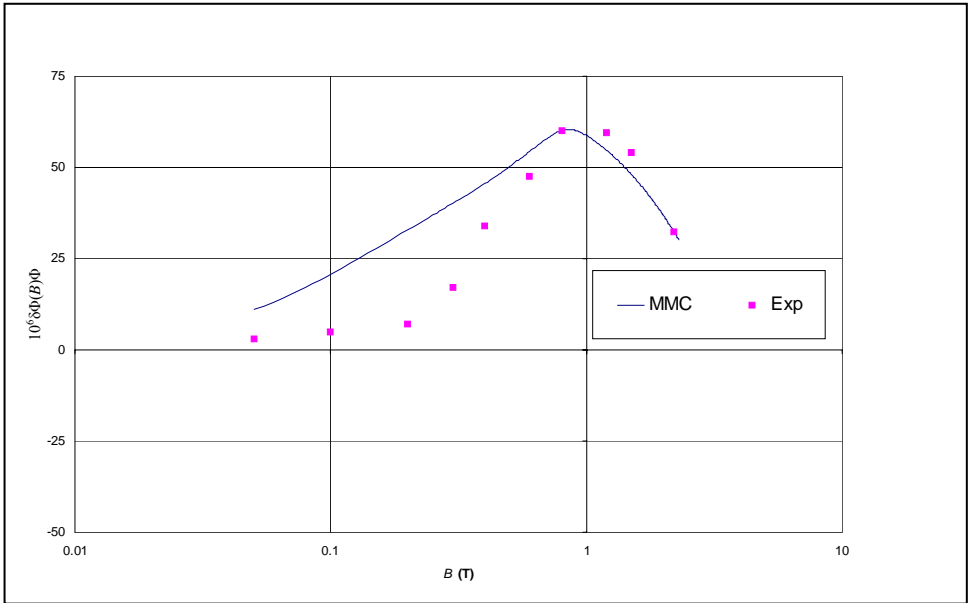
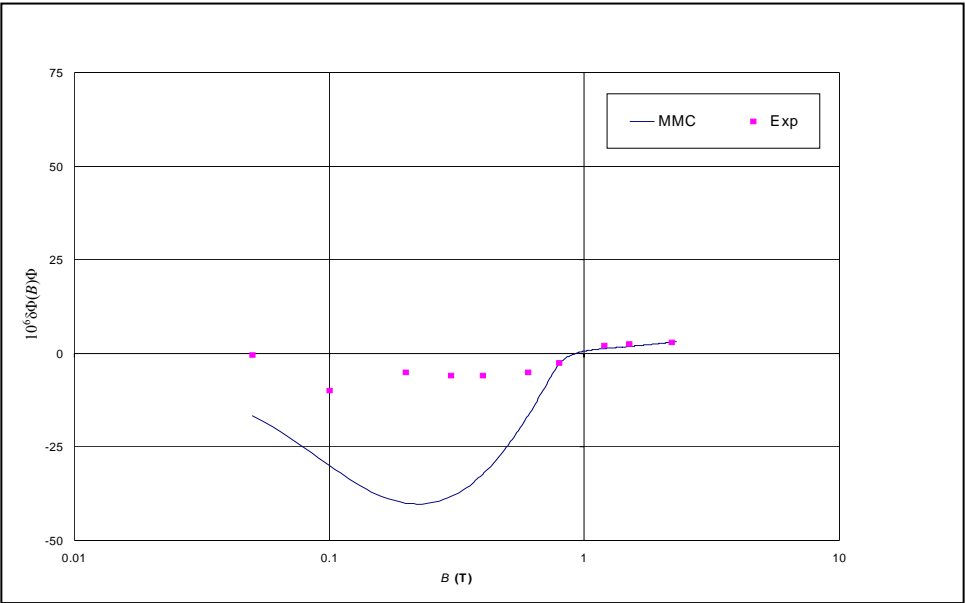


Fig. 4.4 e 4.6

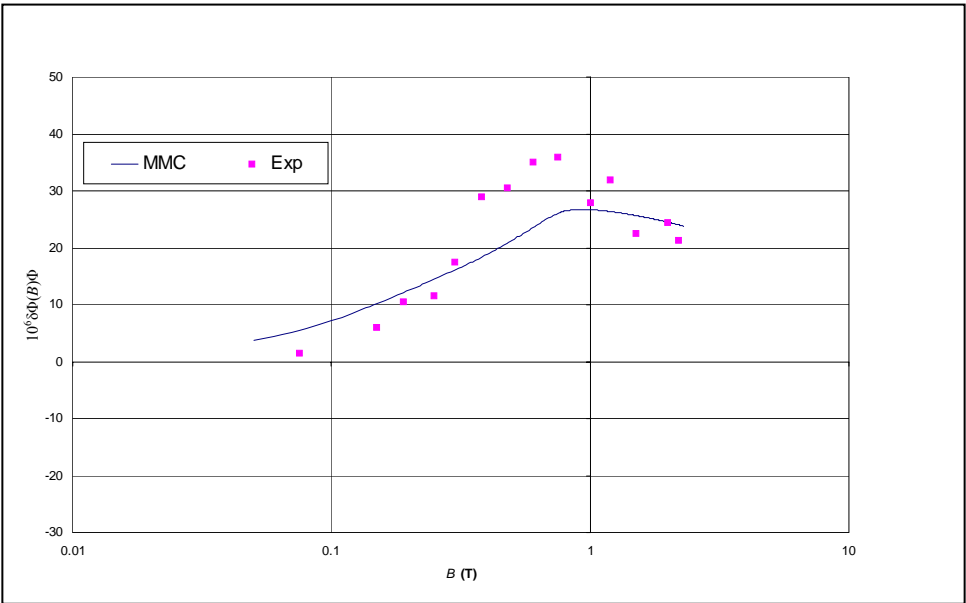
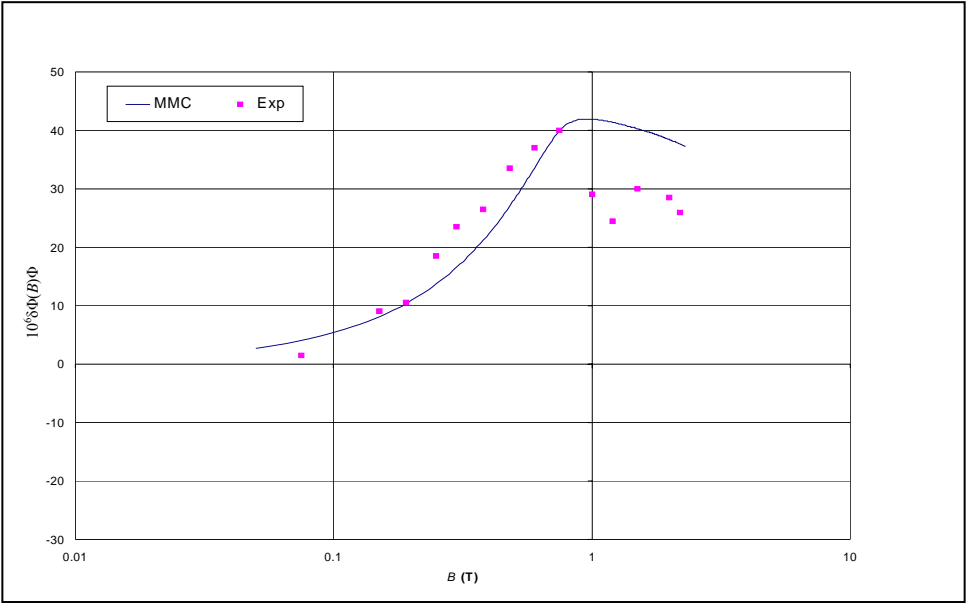
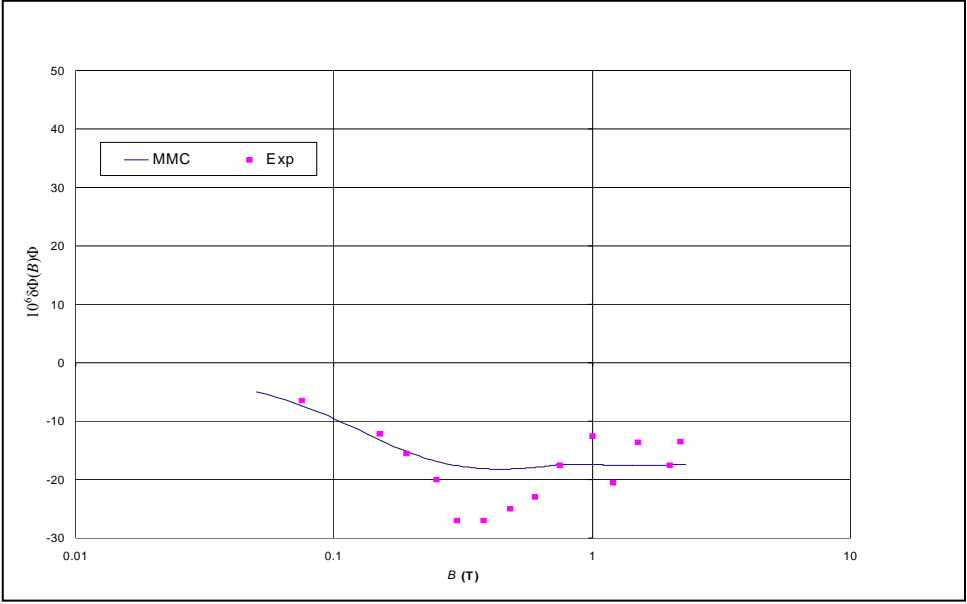


Fig. 4.5



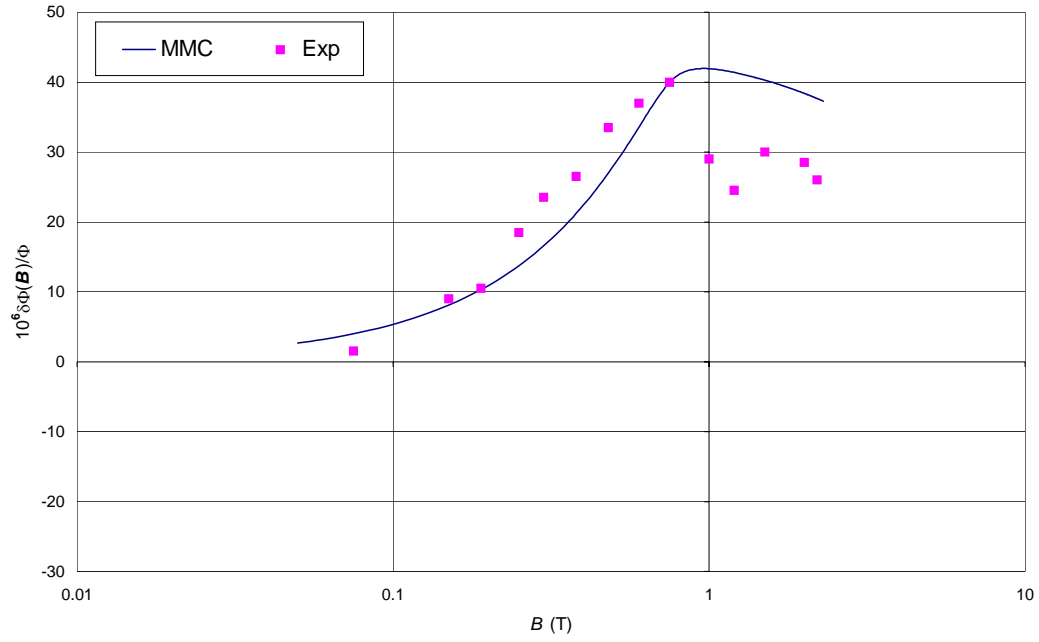
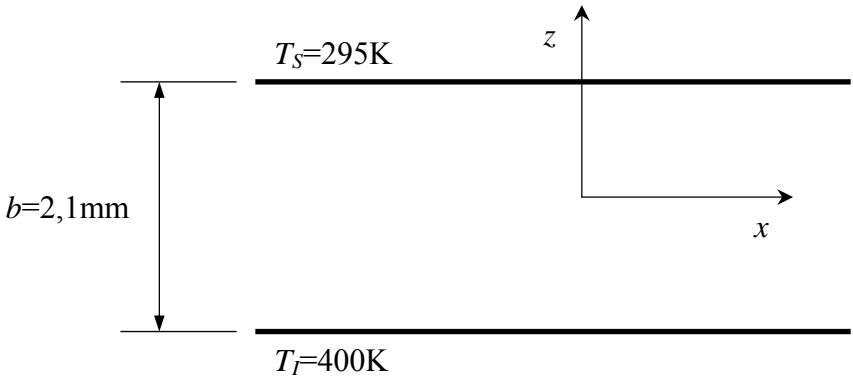


Figura 4.4. Razão do fluxo de massa $\delta\Phi(B)/\Phi$ para o gás N_2 num canal revestido com Au em função do campo magnético aplicado na direção \hat{x} .

Fig. 4.13



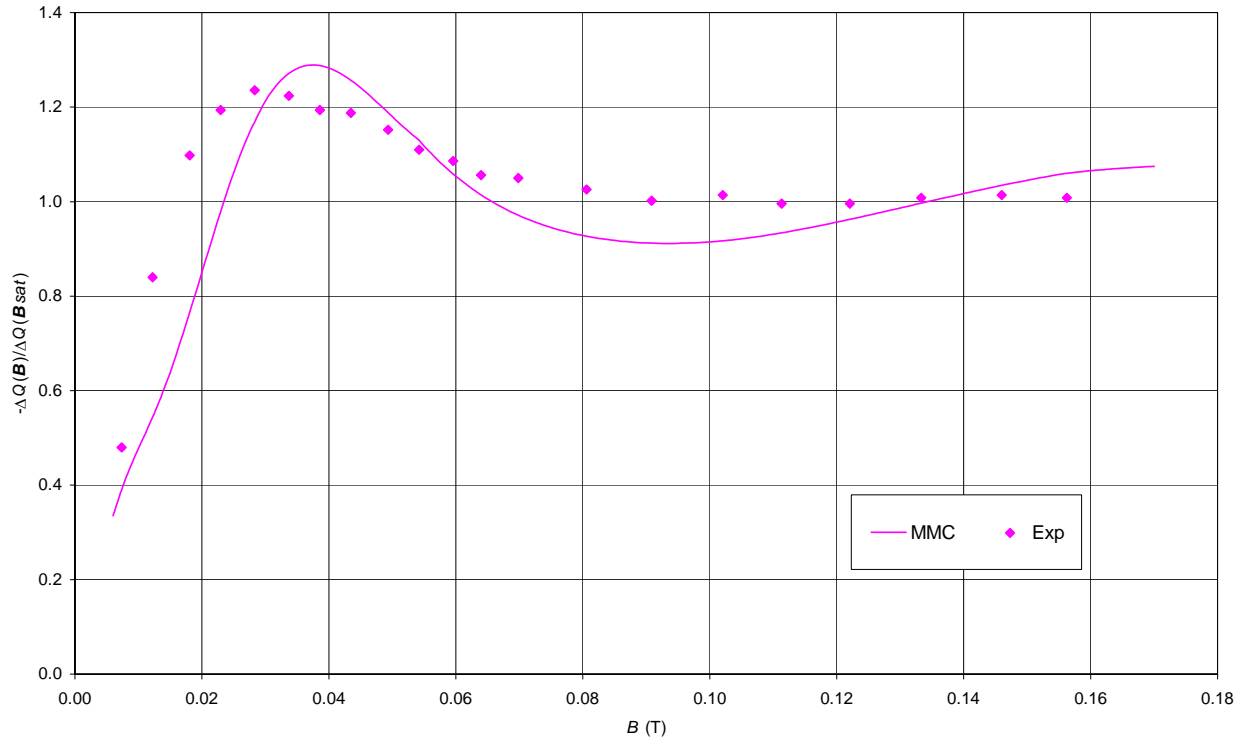


Figura 4.14. Mudança relativa entre fluxos de calor $-\Delta Q(B)/|\Delta Q(B_{sat})|$, para o gás N_2 , entre placas paralelas revestidas com Au, em função do campo magnético aplicado na direção \hat{x} .

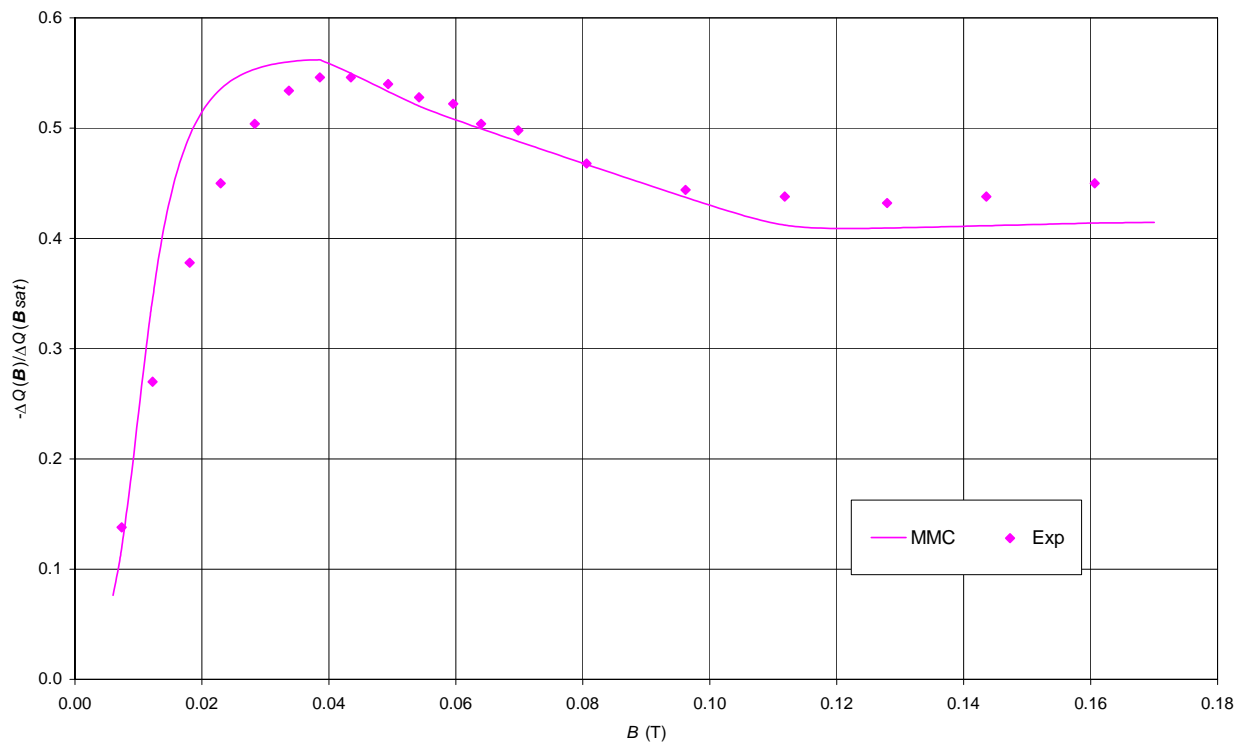
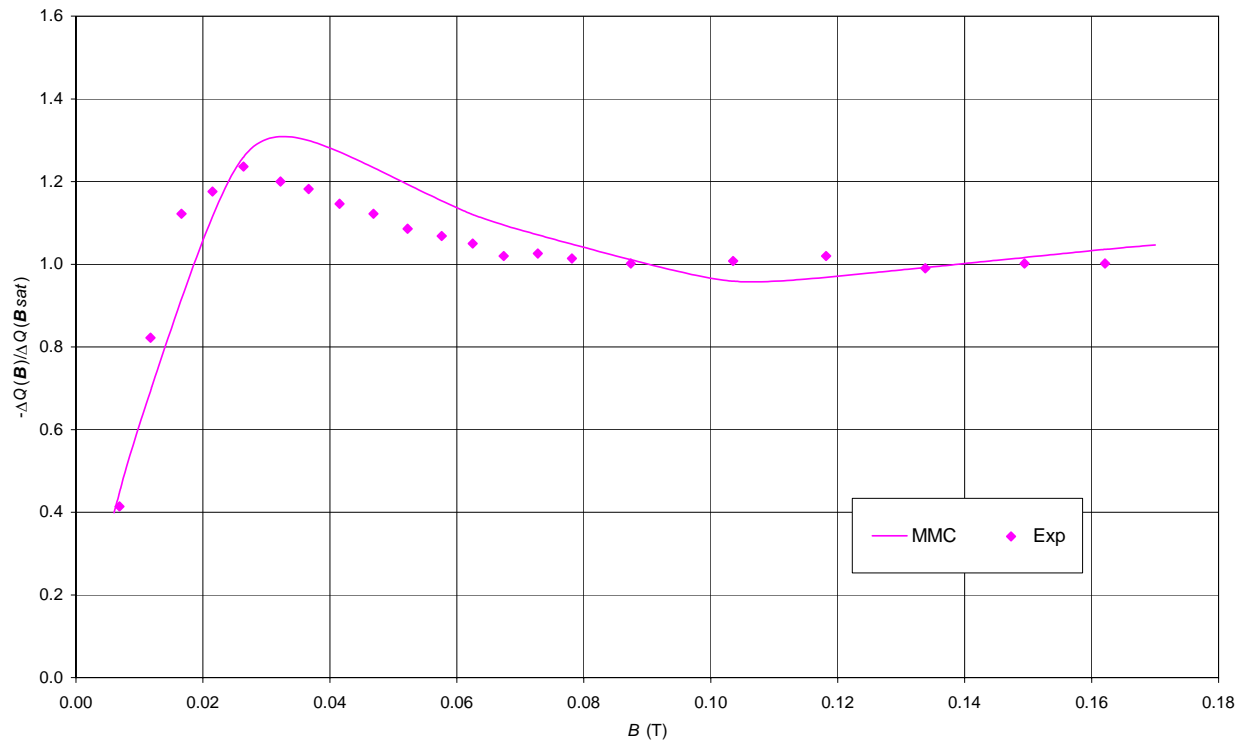


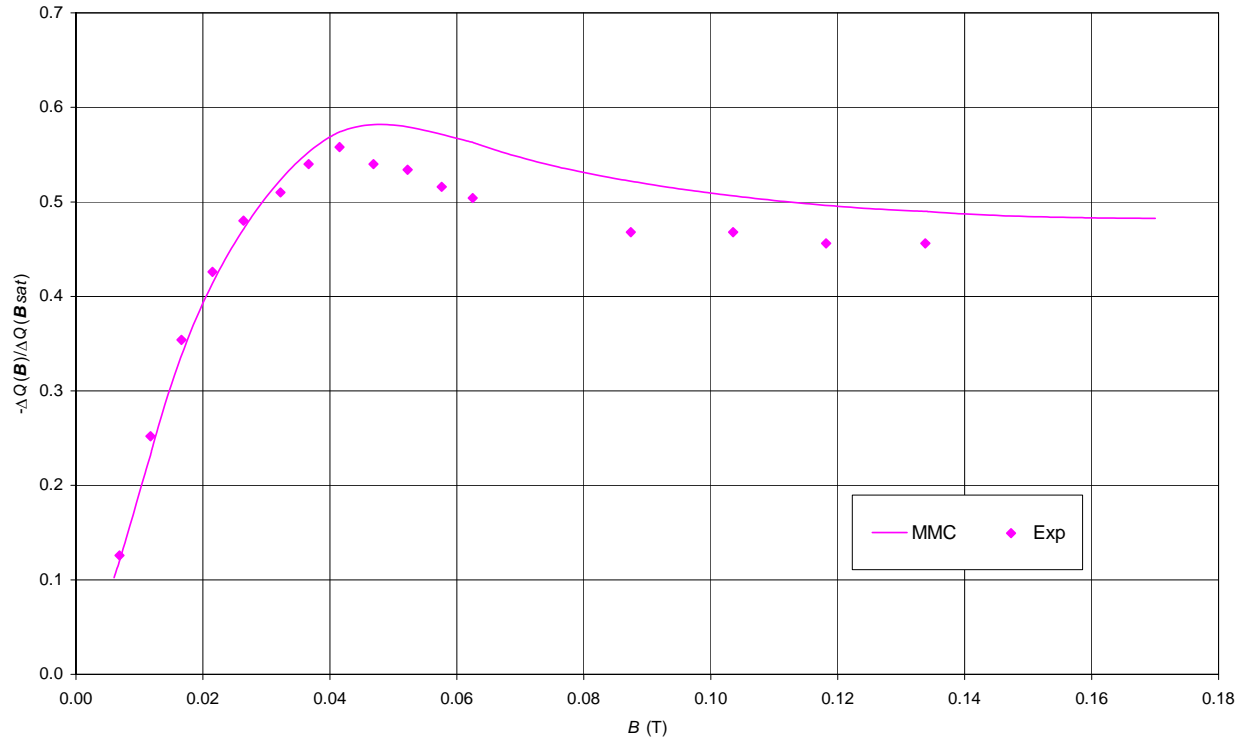
Figura 4.15. Mudança relativa entre fluxos de calor $-\Delta Q(B)/|\Delta Q(B_{sat})|$, para o gás N_2 , entre placas paralelas revestidas com Au, em função do campo magnético aplicado na

na direção \hat{z} .



gura 4.16

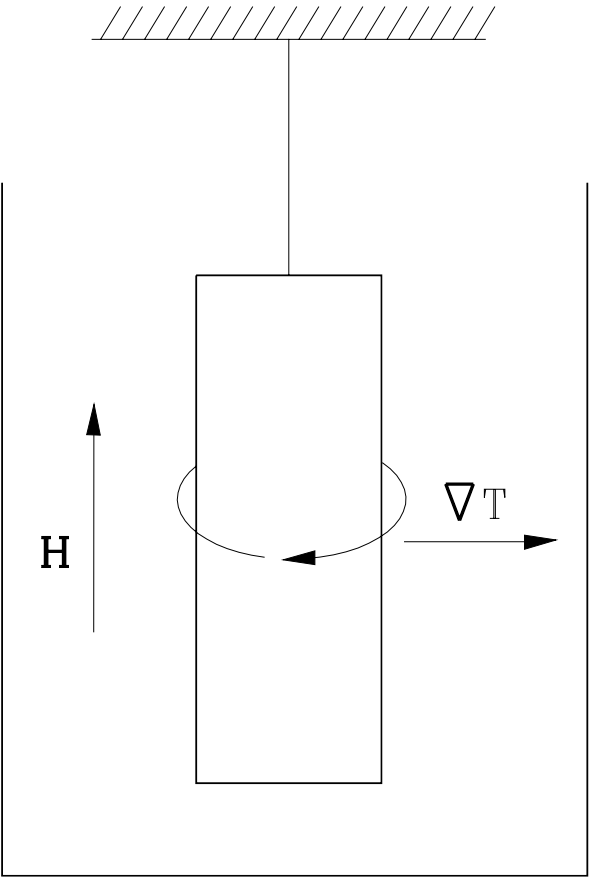
Fi



gura 4.17

Fi

Fig. 5.1



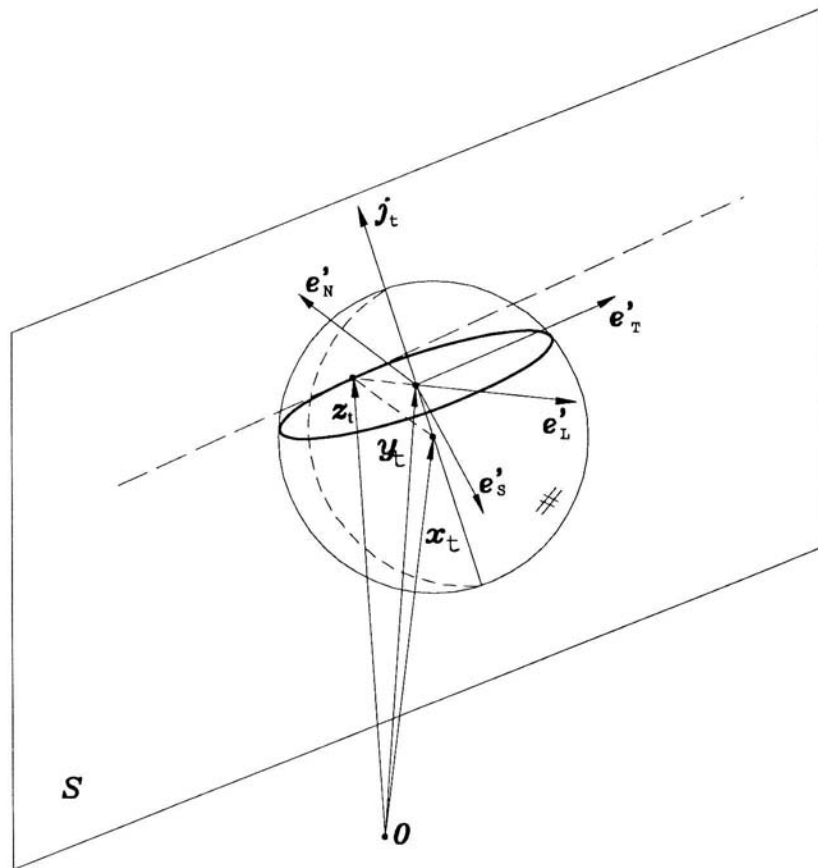
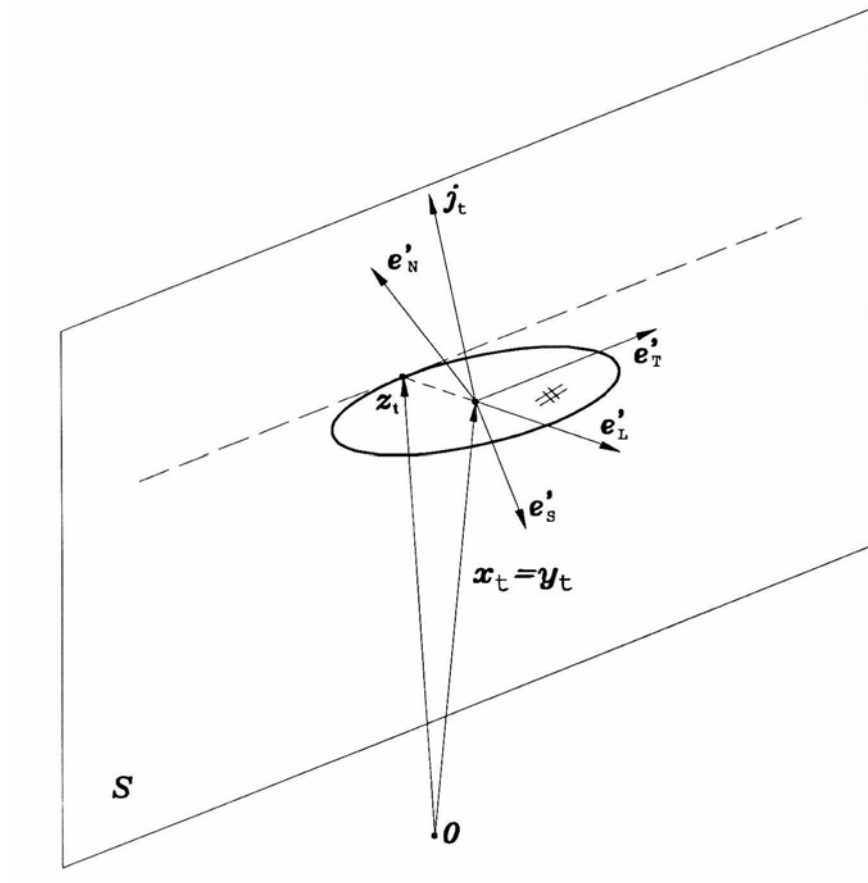


Fig. C.1 e C.2

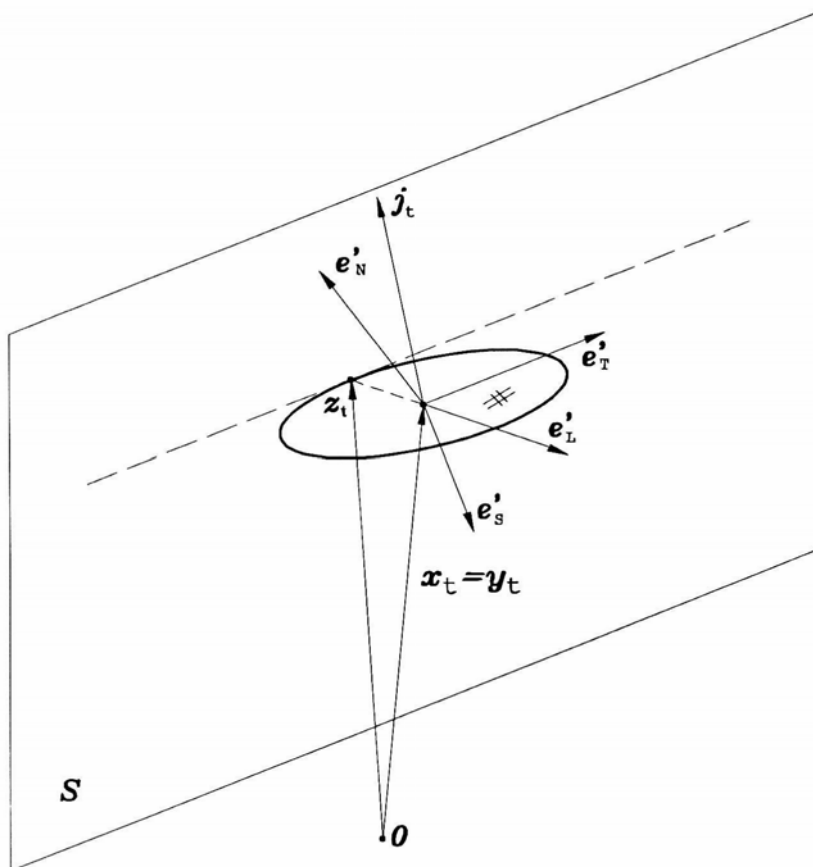


Figura C.1. Diagrama esquemático da colisão de uma molécula linear com

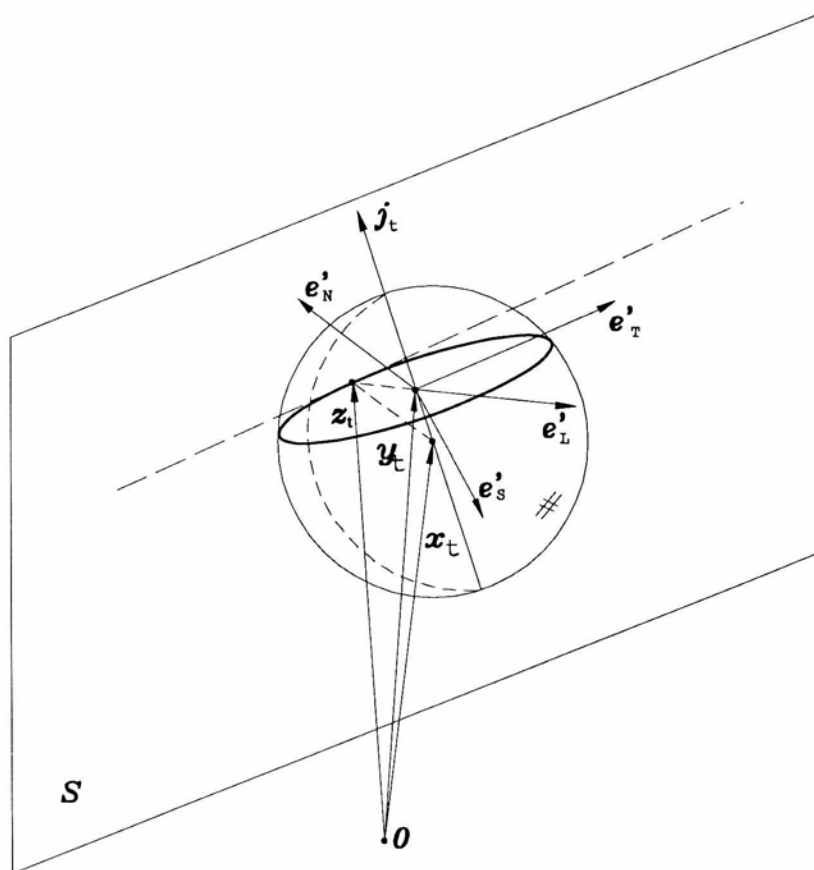
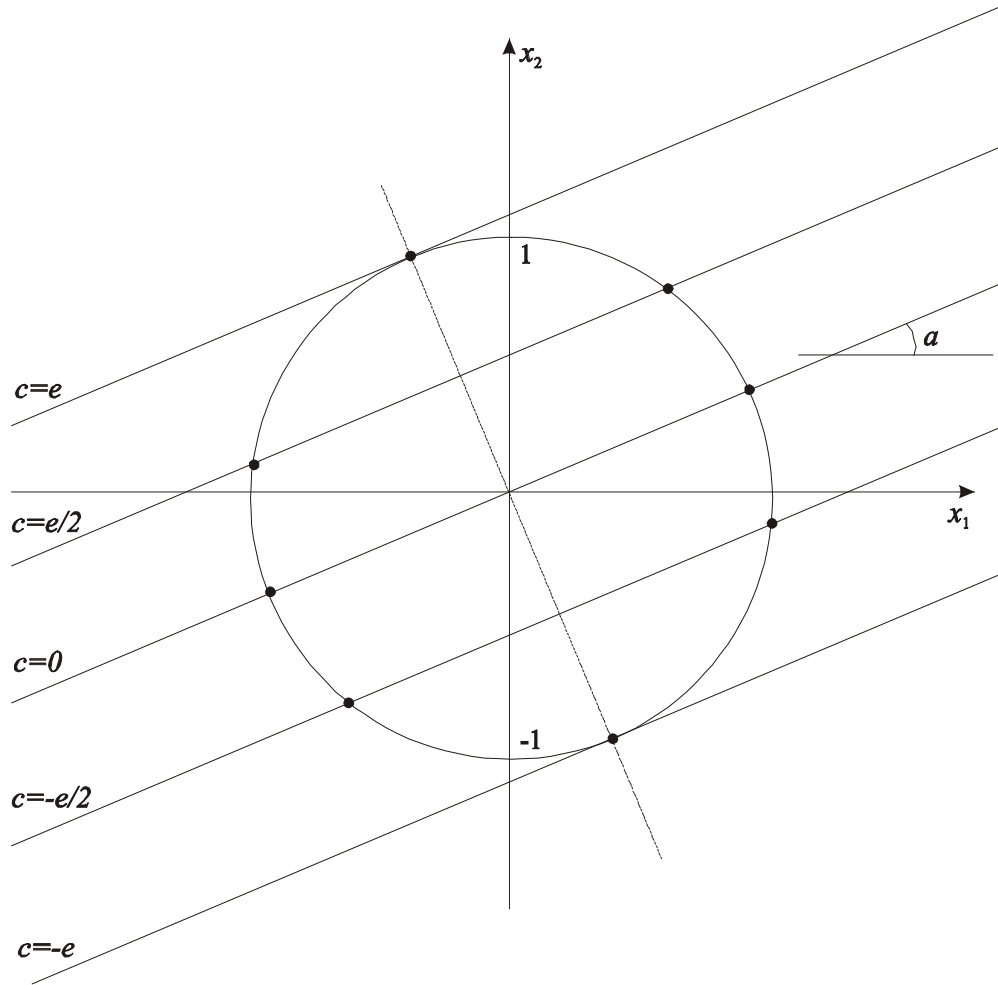


Figura C.2. Diagrama esquemático da colisão de uma molécula esférica

Fig. E.1



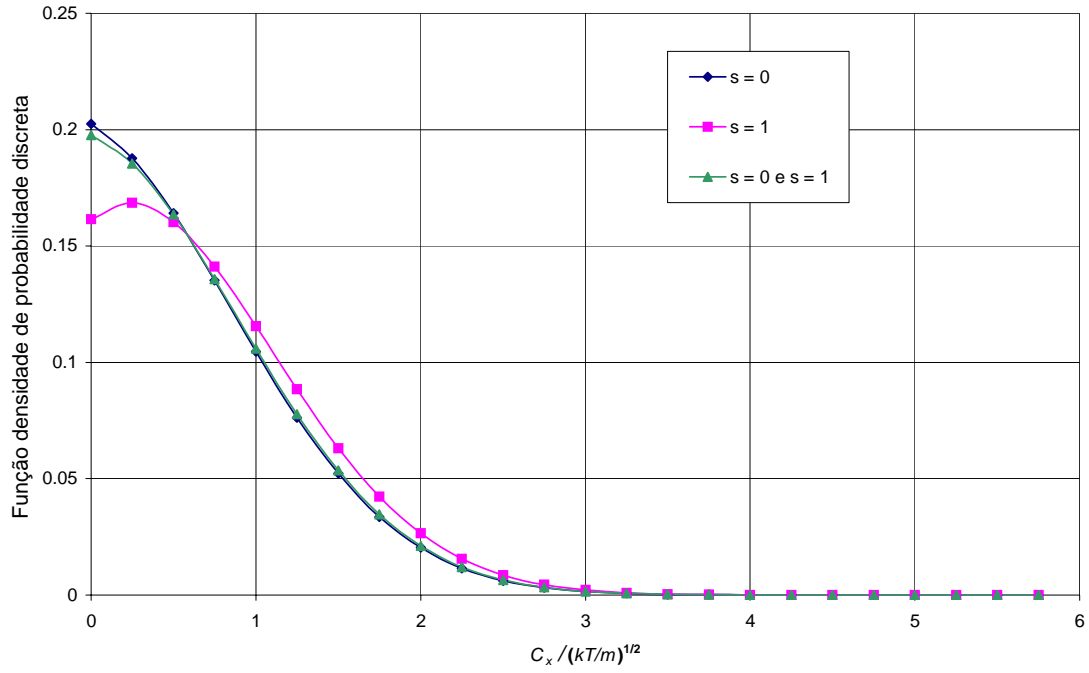


Figura G.1. Função densidade de probabilidade discreta de $C_x / (kT / m)^{1/2}$ para $s=0$, $s=1$ e $s=0,1$.

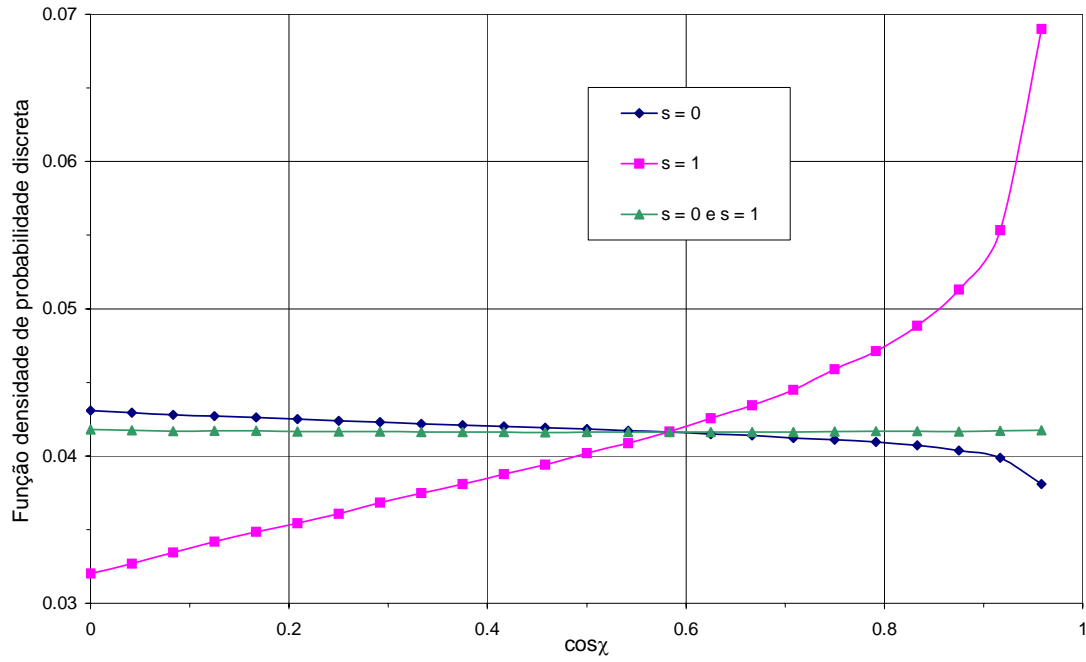


Figura G.2. Função densidade de probabilidade discreta de $\cos \chi$ para $s=0$, $s=1$ e $s=0,1$.